

Aus der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde,
Universität des Saarlandes, Homburg/Saar
(Direktor: Prof. Dr. M. Hannig)

**Einfluss kalten atmosphärischen Plasmas
auf die Zahn-Komposit-Interaktionszone
- eine *In-vitro*-Untersuchung -**

***Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnheilkunde
der Medizinischen Fakultät***

der UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

2012

vorgelegt von

Muhammad Al Muhammad

geb. am 18.12.1980 in Tartous/Syrien

Promotionsjahr:

Dekan: Professor Dr. med. M. D. Menger

1. Berichterstatter: PD Dr. med. dent. Stefan Rupf

2. Berichterstatter:

Inhaltsverzeichnis

1 ZUSAMMENFASSUNG	- 1 -
1.1. Deutsche Zusammenfassung	- 1 -
1.2 Summary	- 4 -
2 EINLEITUNG	- 6 -
2.1 Physikalisches Plasma	- 6 -
2.1.1 Plasmajets	- 6 -
2.2 Plasmamedizin	- 7 -
2.2.1 Grundlagenuntersuchungen zum therapeutischen Einsatz eines atmosphärischen Plasmajets in der Zahnerhaltung	- 9 -
2.3 Zahnfarbene adhäsive Restaurationen	- 11 -
2.3.1 Komposite	- 11 -
2.4 Adhäsivtechnik und Adhäsivsysteme	- 14 -
2.4.1 Schmelzkonditionierung und Schmelzhaftung	- 15 -
2.4.2 Dentinadhäsion und Dentinhaftvermittler	- 16 -
2.4.2.1 Kaltes atmosphärisches Plasma zur Dentinkonditionierung	- 20 -
2.4.3 Untersuchung der Zahn-Komposit-Interaktionszone	- 20 -
2.5 Ziele der Arbeit / Fragestellung	- 22 -
3 MATERIALIEN UND METHODEN	- 23 -
3.1 Herstellung der Prüfkörper und Kavitäten	- 23 -
3.1.1 Auswahl der Zähne	- 23 -
3.1.2 Vorversuche, Dentinscheiben	- 23 -
3.1.3 Kavitätenpräparation	- 24 -
3.2 Plasmabehandlung	- 24 -
3.2.1 Plasmaquelle	- 24 -
3.2.2 Plasmabehandlung von Dentinscheiben - Vorversuche	- 26 -
3.2.3 Plasmabehandlung von Kavitäten und Kompositfüllungen an Molaren	- 26 -
3.2.3.1 Gruppeneinteilung Plasmabehandlung der Kavitäten	- 26 -
3.2.3.2 Adhäsivsystem- und Kompositapplikation	- 28 -
3.2.3.3 Thermo-mechanische Wechselbelastung	- 29 -
3.2.4 Auswertung	- 31 -
3.2.4.1 Farbstoffpenetration	- 31 -
3.2.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Analyse (REM)	- 32 -
4 ERGEBNISSE	- 34 -
4.1 Vorversuche Plasmabehandlung von Dentinscheiben	- 34 -
4.1.1 Morphologischen Auswirkungen der Plasmabehandlung auf das Dentin	- 34 -

4.2	Initiale Untersuchungen der Zahn-Komposit-Interaktionszone	- 35 -
4.3	Einfluss der Plasmabehandlung auf die Zahn-Komposit-Interaktionszone	-36-
4.3.1	Farbstoffpenetration	- 36 -
4.3.2	Rasterelektronenmikroskopische Analyse	- 38 -
4.3.2.1	Bildliche Darstellung der Untersuchungsergebnisse	- 38 -
4.3.2.2	Hybridschichtdicke und Hybridschichtausbildung	- 39 -
4.3.2.3	Intratubuläre und peritubuläre Adhäsivpenetration	- 40 -
5	DISKUSSION	-41-
5.1	Allgemeines	- 41 -
5.2	Ergebnisse und kritische Würdigung der verwendeten Methoden	- 42 -
5.2.1	Vorversuche	- 42 -
5.2.2	Kavitätenmodell und thermo-mechanische Belastung	- 43 -
5.2.2.1	Studiendesign und Probenauswahl	- 43 -
5.2.2.2	Kavitätenform und adhäsive Füllungstechnik	- 44 -
5.2.2.3	Thermische Belastung und Kausimulation	- 45 -
5.2.3	Ergebnisse der Farbstoffpenetration	- 46 -
5.2.4	Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Analyse	- 48 -
5.2.4.1	Spaltformation	- 48 -
5.2.4.2	Adhäsiv-/Hybridschichtdicke	- 49 -
5.2.4.3	Intertubuläre Adhäsivpenetration	- 50 -
6	SCHLUSSFOLGERUNG	- 51 -
7	LITERATURVERZEICHNIS	- 52 -
8	ANHANG	- 69 -
8.1	Darstellung der Einzelergebnisse für die Farbstoffpenetration	- 69 -
8.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen aller untersuchten Zahn-Komposit-Interaktionszonen	- 72 -
8.3	Darstellung der Werte für die Charakterisierung der Interaktionszone	- 79 -
9	LEBENS LAUF	- 83 -
10	PUBLIKATIONEN	- 85 -
11	DANKSAGUNG	- 89 -

1 Zusammenfassung

1.1 Deutsche Zusammenfassung

Physikalische Plasmen sind geeignet, sowohl organische Verbindungen zu modifizieren als auch Oberflächeneigenschaften zu verändern. Kalte atmosphärische Plasmajets sind ionisierte lokale Gasströmungen, die unter Normaldruck bei Temperaturen unter 40 °C mittels Mikrowelle, Hochfrequenz oder gepulster gleichgerichteter Hochspannung unter Verwendung von Edelgasen erzeugt werden. Diese Plasmajets sind in der Lage, mit biologischem Material zu reagieren. Plasmen entfalten ihre Wirkung durch Temperatur, Sauerstoff- und Stickstoffradikale, Elektronen und ultraviolette Strahlung. Im Ergebnis der Plasmabearbeitung wird der Kohlenstoffanteil reduziert und die Oberflächenenergie erhöht.

Die Zielstellung der vorgelegten Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der Plasmabehandlung von humanem Dentin auf die Dentin-Komposit-Interaktionszone.

In Voruntersuchungen wurden polierte plane Dentinoberflächen nach Plasmabehandlung rasterelektronenmikroskopisch morphologisch untersucht. Den Hauptanteil der Arbeit bildete die morphologische Analyse der Dentin-Komposit-Interaktionszone an dreiflächigen Kompositfüllungen in extrahierten humanen Molaren. An 48 humanen Molaren wurden in sechs Gruppen zu je acht Zähnen nach zahnmedizinischem Standard mitteltiefe dreiflächige Kavitäten präpariert. Der Boden der Kavitäten wurde mit einem Plasmajet allein (mittlere elektrische Eingangsleistung 3 W) oder in Kombination mit Phosphorsäure (Plasmajet 3 W / Phosphorsäure oder Phosphorsäure / Plasmajet 1,5 W oder 3 W) konditioniert. Kavitäten, die ausschließlich mit Phosphorsäure konditioniert wurden, dienten als Kontrollen. In alle Kavitäten wurden Kompositfüllungen eingebracht. Nachfolgend wurden die restaurierten Zähne einem artifiziellen Alterungsprozess durch thermomechanische Belastung unterzogen. Die Alterung erfolgte durch 3 Zyklen von je 1.000 thermischen Wechselbelastungen bei 5 °C und 55 °C gefolgt von 100.000 mechanischen Belastungen in einem Kaudrucksimulator bei 55 N. Die Belastungsgrenze wurde so gewählt, dass die Kontrollfüllungen, bei denen die Kavitäten nicht mit dem Plasmajet bearbeitet wurden, erste Anzeichen von Randfrakturen zeigten. Der Randschluss der Füllungen wurde lichtoptisch mittels

Farbstoffpenetration (Methylenblau), die Dentin-Komposit-Interaktionszone rasterelektronenmikroskopisch (Vollständigkeit der Interaktionszone, Hybridschichtdicke, Regelmäßigkeit und Länge der intratubulären Adhäsivpenetration) untersucht.

Die polierten Dentinproben zeigten nach Plasmabehandlung an ihren Oberflächen rasterelektronenoptisch sichtbare Unterschiede im Vergleich zu den unbearbeiteten Dentinoberflächen. Während auf poliertem Dentin die Dentintubuli verschlossen waren, wurden sie durch Plasmabehandlung und Phosphorsäureätzung geöffnet. Alleinige Plasmabehandlung öffnete die Dentintubuli in geringerem Ausmaß verglichen mit der Phosphorsäureätzung. Die Kombination beider Verfahren erzeugte eine weitere Öffnung der Dentintubuli im Vergleich zu ihrer einzelnen Anwendung. Das intertubuläre Dentin erschien deutlich geglättet.

Die Plasmabehandlung hatte einen Einfluss auf den Randschluss der Kompositfüllungen. Während alleinige Plasmabehandlung erhöhte Farbstoffpenetration zeigte, war diese nach Konditionierung mit Phosphorsäure und Plasmajet bei geringer elektrischer Eingangsleistung (1,5 W) vermindert. Die Plasmabehandlung gefolgt von Phosphorsäure zeigt vergleichbare Resultate zur Kontrollgruppe, bei der die Kavitäten ausschließlich mit Phosphorsäure konditioniert wurden. Auch die Morphologie der Dentin-Komposit-Interaktionszonen der mehrflächigen Füllungen wurden durch die Plasmabehandlung beeinflusst. Die alleinige Konditionierung der Kavitäten durch physikalisches Plasma resultierte im Vergleich zur alleinigen Konditionierung mit Phosphorsäure in einer vollständigen Interaktionszone mit reduzierter Dicke und einer geringeren Anzahl Adhäsivtags. Die Kombinationen der Konditionierung der Kavitäten durch Plasmabehandlung und Phosphorsäure resultierten in vollständigen Hybridisierungszonen mit dickerer Adhäsivschicht und längeren Adhäsivtags im Vergleich zur Kontrollgruppe.

In der vorgelegten Untersuchung konnte herausgearbeitet werden, dass die Konditionierung von poliertem Dentin und von Kavitäten mit physikalischem Plasma einen Einfluss auf die Morphologie der Dentin-Komposit-Interaktionszone und auf das Randschlussverhalten von Füllungen hat. Die Verstärkung der Interaktionszone durch Plasmabehandlung nach Phosphorsäurekonditionierung bietet Potenzial für die Anwendung physikalischer Plasmen bei der

Kavitätenkonditionierung im Rahmen der zahnfarbenen adhäsiven Füllungstherapie. Die Konditionierung von Kavitäten mit physikalischem Plasma gefolgt von Phosphorsäure hatte keinen negativen Einfluss auf die Dentin-Komposit-Interaktionszone im Vergleich zur alleinigen Konditionierung mit Phosphorsäure. Dieses Ergebnis eröffnet die Möglichkeit des Einsatzes physikalischer Plasmen auch zur Kavitätendesinfektion ohne Beeinträchtigung des Haftverbundes zwischen Füllungsmaterial und Zahn.

1.2 Summary

Physical plasma is suitable to modify organic compounds and to change surface properties.

Cold atmospheric plasma jets are ionized gas flows that are generated at atmospheric pressure and temperatures below 40° C by means of microwave, radio frequencies or rectified pulsed high voltage using noble gases. These plasma jets are capable to reacting with biological materials. Plasmas evolve their effect by temperature, oxygen and nitrogen radicals, electrons and ultraviolet radiation. Carbon content reduction and increase of surface energy are results of plasma processing. Aim of this study was to investigate the influence of plasma application on human dentin particularly on the dentin-composite interaction zone.

The main part of the study was to analyse morphologically the dentin-composite interaction zone on composite fillings applied on mod cavities in extracted human molars after several surface treatments. For this purpose, standard mod cavities were prepared in 48 human molars. These were divided into six groups of eight teeth each. The cavity floors were either surface conditioned with 37% phosphoric acid or irradiated with a plasma jet (average electrical input power 3W) or with a combination of both conditioning modes (Plasma jet then phosphoric acid or phosphoric acid then Plasma jet, average electrical input power was 1.5W or 3W). In a preliminary study, flat dentin specimens with polished surfaces were also treated with the same protocols as mentioned previously and investigated morphologically by scanning electron microscope (SEM). Cavities, which were exclusively conditioned with phosphoric acid, built the control group. Composite fillings were placed in all pre-treated cavities. Subsequently, the filled teeth were subjected to an artificial aging process by thermo-mechanical loading. Aging was performed in 3 sequences with 1,000 cycles of thermal load at 5 °C and 55 °C followed by mechanical stressing in an chewing simulator of 100,000 cycles at 55 N each. The load limit was chosen so that the control fillings, in which the cavities were not treated with the plasma jet, showed the first signs of marginal gaps/irregularity. The marginal integrity of restorations was examined under reflected light microscope by means of a dye penetration (methylene blue) and the dentin-composite interaction zone was determined by SEM (integrity of the interaction zone, hybrid layer thickness, length and regularity of intratubular tags).

In the preliminary study, the plasma treated dentin samples showed under SEM visible differences compared to the untreated ones. While dentinal tubules were closed on not treated polished dentine, they were opened after plasma jet and phosphoric acid treatment. Conditioning the specimens with Plasma jet alone opened the dentinal tubules to a lesser extent compared to the 37% phosphoric acid conditioned samples. The combination of both methods demonstrated a further opening of dentinal tubules in comparison to their single application. The inter-tubular dentin appeared smoother than before.

Irradiating dentin with plasma had an effect on the marginal seal of composite restorations. Plasma treatment alone showed increased dye penetration, this was reduced when conditioning with 37% phosphoric acid followed by plasma jet at a low electrical input power of 1.5 W. The plasma treatment followed by 37% phosphoric acid shows similar results as the control group, in which the cavities were conditioned with phosphoric acid only. The morphology of the dentin-composite interaction zones of the restorations were influenced by the plasma treatment also. The conditioning of the cavities just by plasma jet resulted - in comparison to the conditioning with just phosphoric acid - in a complete interaction zone of reduced thickness and a smaller number of tags. The combination of conditioning cavities by plasma jet and phosphoric acid resulted in a complete hybridization/hybrid zones with thicker adhesive layer and longer tags compared to the control group. The present study shows that the conditioning of polished dentin samples and cavities with a physical plasma jet has an influence on the morphology of dentin-composite interaction zone and on the marginal adaptation of composite restorations. The condensing of the interaction zone by plasma treatment after phosphoric acid conditioning provides potentials for application of physical plasma for conditioning prepared cavities in the adhesive dentistry. The conditioning of cavities with physical plasma followed by 37% phosphoric acid had no negative influence of the dentin-composite interaction zone compared to conditioning with phosphoric acid alone. These results opens up the possibility of using physical plasmas to disinfect prepared cavities without affecting the adhesive bond between restorative materials and tooth.

2 Einleitung

2.1 Physikalisches Plasma

In der Physik existiert neben fest, flüssig und gasförmig als vierter Aggregatzustand das Plasma. Plasmen sind ionisierte Gase, die vollständig oder zu einem großen Teil aus freien Ladungsträgern bestehen. Dazu gehören Elektronen, und atomare und Molekül-Ionen. Weiterhin befinden sich freie Radikale, Neutralteilchen und Photonen im Plasma. Es existieren natürlich vorkommende und künstlich produzierte Plasmen. Zu den natürlichen Plasmen gehören die Sonne und Fixsterne. Auch die äußere Schicht der Erdatmosphäre, die Ionosphäre ist ein ionisiertes Gas. Ausdruck natürlicher Plasmaentladungen sind zum Beispiel Blitze und das Polarlicht. In der Technik werden Plasmen in Bildschirmen, Leuchtstoffröhren und für die Oberflächenbearbeitung verwendet.

2.1.1 Plasmajets

Eine besondere Form der Plasmen sind die sogenannten Plasmajets. Es handelt sich hierbei um ionisierte lokale Gasströmungen, die mittels Mikrowelle, Hochfrequenz oder gepulster DC-Hochspannung in sogenannten Plasmajet-Quellen (Abbildung 1) unter Verwendung von Edelgasen, wie z. B. Helium oder Argon erzeugt werden. Durch Beimischung chemisch aktiver Gase, z. B. Sauerstoff, Stickstoff oder Fluor, werden reaktive Spezies erzeugt, die in der Lage sind, mit Oberflächenmaterial chemisch zu reagieren. Plasmajets können sowohl im Vakuum als auch unter Normaldruckbedingungen erzeugt werden. In Abhängigkeit von der eingebrachten Leistung erreichen sie am Kontaktpunkt mit der bestrahlten Oberfläche Temperaturen von bis zu einigen tausend Grad Celsius. Insbesondere die Plasmajet-Technik unter Normaldruckbedingungen hat in den letzten zwei Dekaden durch intensive Forschung und Entwicklung in zahlreiche Oberflächentechnologien in der Industrie Einzug gehalten. Hochleistungs-Plasmajets werden seit Langem zum Schneiden von Stahl und Gestein verwendet, aber auch zum Plasmaschweißen. Jets mit wesentlich geringerer Leistung und Temperatur finden in der Oberflächenreinigung, der Oberflächenkonditionierung, z.B. zur Verbesserung der Kleb- und Farbstoffhaftung aber auch in der Veredelung von Textilien (Morent et al. 2007) Anwendung. Auf dem Gebiet der Medizintechnik werden Plasmen verbreitet zur Sterilisation von Instrumenten und

Verbrauchsmaterialien genutzt. (Masaoka 2007). Ein weiteres Beispiele ist die Oberflächenmodifizierung enossaler Implantate zur Verbesserung der Osseointegration (Zhu et al. 2009). Durch die Wahl entsprechender sogenannter Precursorgase können Plasmajets zum chemischen Ätzen von Substanzen oder auch zur Beschichtung mit organischen oder anorganischen dünnen Schichten eingesetzt werden. Ein Beispiel für den Plasmajet als chemisches Ätz-Werkzeug ist die Herstellung asphärischer Spiegel und Linsen sowie die Oberflächenformkorrektur optischer Elemente. Dabei werden fluorhaltige Gase dem Jet beigemischt. Die im Plasma erzeugten F-Radikale reagieren mit dem Hauptbestandteil von Quarzglas Silizium zu Si-Tetrafluorid, einem Gas, das dabei entweicht. Ein Beispiel für die Dünnschichtabscheidung ist SiOx. Dabei wird als Precursor (Hexamethyldisiloxan, $\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{18}$) verwendet.

Miniaturisierte Plasma-Jet-Quellen mit geringen mittleren Leistungen im Bereich von wenigen Watt bis zu einigen 100 mW (z.B. Abbildung 1b) erzeugen sogenannte kalte Plasmajets im nicht-thermischen Gleichgewicht mit mittleren Temperaturen von ca. 20...50 °C. Aufgrund der hohen Elektronenenergie werden sowohl Ionen als auch Radikale und hochenergetische Photonen in diesen Plasmen erzeugt, die Temperatur jedoch bleibt sehr niedrig. Damit lassen sich chemische und auch biologische Wirkungen z.B. an thermisch sensiblen Oberflächen erzielen unter anderem auch an biologischem Gewebe. Das eröffnete eine neue Forschungsrichtung, die Plasmamedizin.

2.2 Plasmamedizin

In der Medizin, speziell in der Chirurgie ist mit der Argon-Plasma-Koagulation (Manner 2008) ein Verfahren seit langem im Einsatz, dass sich durch geringe Invasivität auszeichnet und für die intraoperative Stillung von Blutungen oder auch die Tonsillektomie angewendet wird. Die Temperaturen des Plasmas erreichen hier jedoch einige hundert Grad Celsius. Mit dem genannten neuen Prinzip des kalten Plasmajets wurde vor kurzem die erste klinisch kontrollierte Studie unter Verwendung eines Niedertemperatur-Argon-Plasmas publiziert (Isbary et al. 2011). In dieser Studie konnte an chronisch infizierten Wunden eine deutliche Reduktion der Keimbelastung und nachfolgend eine beschleunigte Wundheilung erreicht werden. Durch Miniaturisierung und der Verwendung kalter Plasmen wird die Ausweitung des Einsatzes von Plasmajets in der Medizin auch in engen Körperräumen ermöglicht.

Auf dem Gebiet der Zahnmedizin-Technik werden heiße Plasmen von einigen Herstellern für die Etablierung bioreaktiver Oberflächen auf dentalen Implantaten verwendet (Sun et al. 2001, Rizzi et al. 2004). Für die Behandlung der oralen Leukoplakie, einer Tumovorläuferläsion, wurde die erfolgreiche Anwendung der Argon-Plasma-Koagulation beschrieben (Iwamoto et al. 2006).

Kalte atmosphärische Plasmajets besitzen jedoch in der Zahnmedizin noch ein weit größeres Anwendungspotenzial und ihre Anwendung ist für Therapiefelder denkbar, die mit herkömmlichen Methoden nur ungenügend abgedeckt sind. Ritts und Mitarbeiter, haben im Jahre 2010 in einer Studie gezeigt, wie die „micro-tensile bond strength“ sich durch Plasmabehandlung der Dentinoberfläche verbessern lässt.

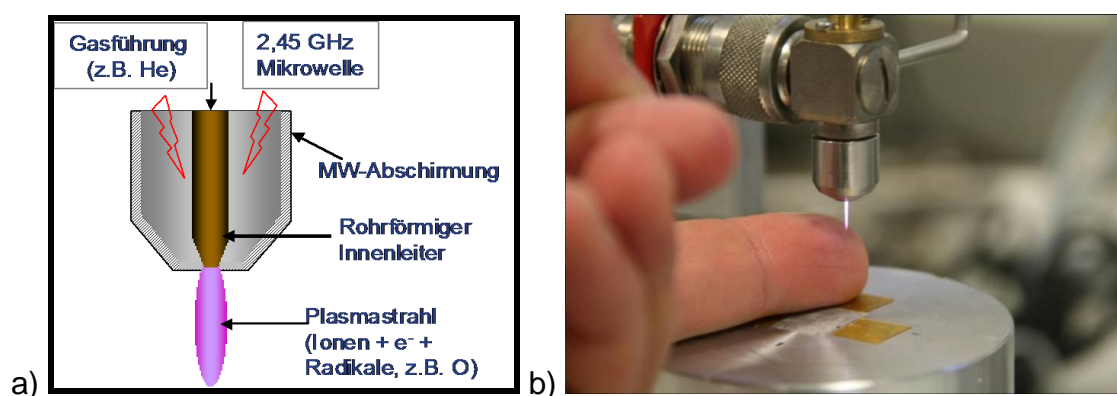


Abbildung 1: a) Schematische Darstellung einer Plasmaquelle und des Plasmajets. Das durch die Plasmaquelle hindurchströmende Gas wird mittels gepulster Mikrowelle (2,45 GHz) angeregt. Der Plasmajet besteht aus Ionen, Elektronen, Neutralteilchen und im Plasma erzeugten Radikalen, weiterhin werden Photonen bis in den UV-Bereich erzeugt; b) Die am IOM Leipzig entwickelte miniaturisierte Plasmaquelle mit gezündetem Plasmajet. Hier wird die Mikrowelle gepulst zugeführt, wobei der Plasmajet jeweils nur für einige Mikrosekunden gezündet wird und während der Pulspausen kühlt der Gasstrom. So ist es möglich, Plasmajets zu erzeugen, die mit hoher Pulsleistung von einigen 100 W biologisch akzeptable Temperaturen von bis unter 40°C aufweisen. (Foto: IOM)

Das sich in den letzten ca. acht Jahren rasant entwickelnde Forschungsgebiet der Plasmamedizin auf der Basis kalter Nichtgleichgewichtsplasmen betrifft vor allem die Beeinflussung von weichem Zellgewebe, die Desinfektion, die Behandlung von Hautkrankheiten, die Implantologie und auch die Zahnmedizin. 2009 wurde die International Society for Plasma Medicine (ISPM) gegründet

(<http://www.plasmamedizin.com/about.html>), deren Ziel die Organisation von Gedankenaustausch und Tagungen, z.B. der „International Conference on Plasma Medicine (ICPM)“, ist. Publikationsorgan ist die 2010 neu gegründete Fachzeitschrift "Plasma Medicine". Im Fokus der Forschung zur Plasmaanwendung in der Zahnmedizin stehen zurzeit vor allem die Biofilmdesinfektion und Biofilmbeseitigung (Sladek et al. 2007, Hübner et al. 2010, Rupf et al. 2010, Koban et al. 2011, Rupf et al. 2011c, Rupf et al. 2011) in Parodont und auf Titanoberflächen, die Desinfektion von kariösem Dentin (Joaquin et al. 2009, Puac et al. 2009) und dem Endodont (Lu et al. 2009) und die Oberflächenmodifikation zur Verbesserung des Haftverbundes von Zahn und Kompositfüllungsmaterial (Ritts et al. 2010, Rupf et al. 2011a, b). Auch für das interne Bleichen von Zähnen im Rahmen der Endodontie sind erste experimentelle Ansätze bekannt (Park et al. 2011). Weiterhin wird die Optimierung der Oberflächeneigenschaften von Titanoberflächen für die Besiedlung mit Osteoblasten untersucht (Duske 2012).

2.2.1 Grundlagenuntersuchungen zum therapeutischen Einsatz eines atmosphärischen Plasmajets in der Zahnerhaltung

Unter diesem Thema begann 2007 eine Verbundprojektforschung gefördert vom BMBF von der Universitätsklinikum des Saarlandes, Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde und dem Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. Leipzig, das 2010 erfolgreich abgeschlossen wurde. Der Bericht dazu findet sich in <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb11/663540216l.pdf>.

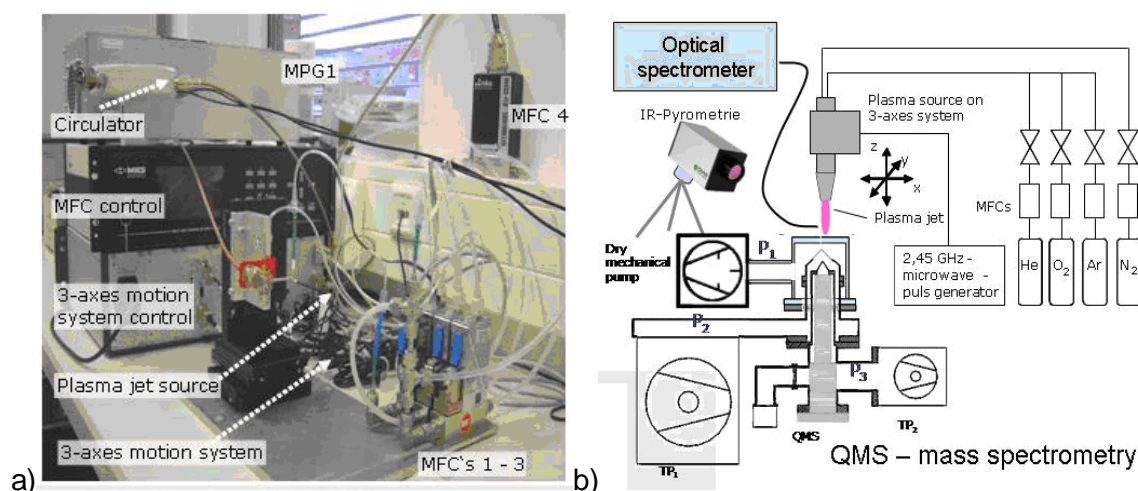


Abbildung 2: a) Plasmajet-Apparatur, entwickelt von IOM, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. MPG1: Mikrowellen-Puls-Generator, MFC: Massen-Fluss-Controller. Ein computergesteuertes x-, y-, z- Bewegungssystem zur definierten und präzisen programmierten Bewegung der Plasmajetquelle über den Proben erlaubt einen exakte und reproduzierbare Plasmabehandlung der Probenoberflächen b) Schema des Experimentalbaus, wie er von IOM zur Charakterisierung des Plasmajets mittels Massenspektrometrie, optischer Spektrometrie und Pyrometrie zur dynamischen Temperaturmessung der Oberflächen im Auftreffpunkt des Plasmajets und in seiner Umgebung während der Plasmabehandlung verwendet wird, IR: Infrarot, QMS: Quadrupol-Massenspektrometer, TP: Turbomolekularpumpe. P1...P3 Drücke in den drei Vakuumkammern.

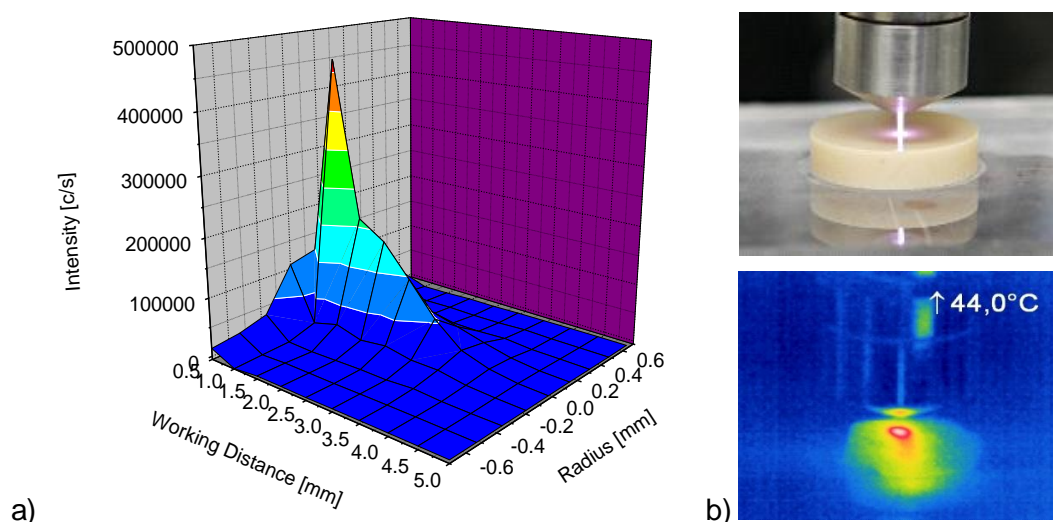


Abbildung 3 a) 3D- Konzentrationsverteilung der O^+ -Ionen im Plasmajet, gemessen mit der QMS-Anordnung des IOM (s. Abb. 3b) Geschwindigkeit der Plasmaquelle 0.01 mm s^{-1} , Mikrowelle: mittl. Leistung 5 W , Pulsleistung 300 W , Pulslänge $8 \mu\text{s}$, Gasflüsse: $\text{He} = 2000 \text{ sccm}$, $\text{O}_2 = 1000 \text{ sccm}$, $\text{N}_2 = 1600 \text{ sccm}$, b) Oberflächentemperaturmessung auf einer Dentinprobe während der scannenden Bestrahlung bei einer Scangeschwindigkeit von 11 mm s^{-1} , die Temperatur im Zentrum des Auftreffpunktes beträgt $43,6^\circ\text{C} \pm 1,2 \text{ K}$.

2.3 Zahnfarbene adhäsive Restaurationen

Zahnfarbene Kompositmaterialien und Haftvermittlersysteme stellen den aktuellen zahnmedizinischen Standard der plastischen Füllungstherapie für den Front- und Seitenzahnbereich dar (Hickel et al. 2005, De Araujo et al. 2009, Spencer et al. 2010). Komposite erlauben sowohl minimalinvasives Restaurieren als auch die Versorgung großer Defekte bis zum Ersatz von Frontzahnkronen und Molarenhöckern (Ernst und Willershausen 2003, Manhart 2008). Die gestiegenen Ansprüche von Patienten beschleunigten die Entwicklung dieser Materialien (Osborne 1992, Leinfelder 1995, Ernst und Willershausen 2003, Manhart 2008). Wegen ihrer komplizierten Verarbeitung und Verschleißproblematik sowie der Ermüdung der Zahn-Komposit-Interaktionszone ist die Weiterentwicklung dieser Materialien nicht abgeschlossen (Pashley et al. 2011, Van Meerbeek et al. 2011). Hinsichtlich des Kostenfaktors und der Haltbarkeit stellen Komposite einen tragfähigen Kompromiss im Vergleich zu höherwertigen Versorgungsmaterialien, wie z. B. Keramikinlays, dar. Trotz der Verbesserung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Komposite, ist die Polymerisationsschrumpfung und die daraus resultierende Bildung von Randspalten zu den angrenzenden Zahnhartsubstanzen ein ungelöstes Problem (Yamazaki et al. 2006, Papadogiannis et al. 2009). Ein möglicher Ansatz ist der Einsatz schrumpfungsreduzierter Füllungsmaterialien (Weinmann et al. 2005, Papadogiannis et al. 2009) und / oder die Modifikation und damit die Verstärkung der erwähnten Interaktionszone zwischen Komposite und Zahnhartsubstanzen.

2.3.1 Komposite

Zahnmedizinische Komposite sind zusammengesetzte Werkstoffe, bestehend aus organischer Kunststoffmatrix und anorganischen Füllstoffen. Sie werden durch Silane und Kopolymere chemisch miteinander verbunden (Guggenberger und Weinmann 2000). Die organische Kunststoffmatrix besteht bei den meisten Präparaten aus Monomeren und Komonomeren. Es handelt sich bei den Monomeren um multifunktionelle Methacrylate, die durch Methacrylsäureester-Reste, aliphatische Ketten, Urethanpräpolymere, aromatische Ringe oder Polyäther miteinander verkettet sind (Hellwig et al. 2006, Engeln 2010). Das bekannteste der verwendeten Monomere ist das aromatische Dimethylacrylat

Bisphenol-A-Glycidyl-Methacrylat (Bis-GMA), das nach seinem Entwickler auch als Bowen-Monomer bezeichnet wird (Bowen 1962 und 1965).

Weitere Bestandteile der organischen Matrix sind nach Städtler 2005:

- Initiatoren, die über Radikalbildung die Polymerisationsreaktion starten.
- Akzeleratoren zur Beschleunigung der Polymerisationsreaktion,
- UV-Absorber (Oxybenzophenonderivate) für die Farbstabilität sowie
- Stabilisatoren zur verbesserten Lagerfähigkeit.

Der anorganische Anteil der Komposite, auch als disperse Phase bezeichnet (Helwig et al. 2009), enthält Füllstoffe unterschiedlicher Größe aus Quarz, Keramik oder Siliziumdioxid. Die Aufgabe der Füllkörper besteht darin, die hohe Polymerisationsschrumpfung der organischen Matrix zu kompensieren (Kleverlaan und Feilzer 2005, Van Ende et al. 2010). Die Polymerisationsschrumpfung führt zu Zugspannungen an den Kavitätenwänden (Hannig und Friedrichs 2001, Braga und Ferracane 2002, Van Ende et al. 2010). Folgen sind Hypersensibilitäten, Randspalten, Verfärbungen, Sekundärkaries und Frakturen (Papadogiannis et al. 2009).

Für die mechanischen Eigenschaften der Komposite sind Art und Anteil der Füller sowie die Form, Größe und Verteilung ihrer Partikel relevant (Geurtsen 1989).

Die chemische Verbindung der organischen Matrix mit den anorganischen Füllstoffen wird durch trifunktionale Silane (in der Regel 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan) erzielt, die einen organischen und anorganischen Molekülteil und somit hydrophile und hydrophobe Eigenschaften aufweisen (Janda 2000). Der Verbund der organischen und der anorganischen Phasen entsteht über Veresterung der Fülleroberfläche sowie über Kopolymerisation der Kunststoffmatrix (Geurtsen 1989).

Kompositfüllungsmaterialien werden nach unterschiedlichen Aspekten klassifiziert. Eine von Lutz und Phillips (1983) vorgeschlagene Klassifikation basiert auf der Unterteilung der anorganischen Füllstoffe. Konventionelle Komposite enthalten Makrofüller aus Quarz, Glas oder Keramik. Es wird bei den konventionellen Kompositen zusätzlich nach Füllergöße unterschieden.

Die Mikrofüllerkomposite enthalten feinstteiliges Siliziumdioxid entweder als direkt beigelegte Füllstoffe in einem Größenbereich von 0,01 – 0,04 µm (homogene Mikrofüllerkomposite) oder es werden Vorpolymerisate im Größenbereich

zwischen 1 – 200 μm mit Mikrofülleragglomeraten und Mikrofüllern vermischt (inhomogene Mikrofüllerkomposite). Die dritte Gruppe wird in dieser Klassifikation als Hybridkomposite bezeichnet. Sie enthalten Mikrofüller und Makrofüller und werden nach der mittleren Partikelgröße in Typ I ($\geq 10 \mu\text{m}$) bis Typ IV ($\leq 2 \mu\text{m}$) unterteilt. Konventionelle, makrogefüllte Komposite erreichen einen Füllkörperanteil von 70-80 Gew.% bei einer durchschnittlichen Füllkörpergröße von 5-10 μm (Hellwig et al. 2009). Diese Materialien unterliegen starker Abrasion und weisen ein ungünstiges Politurverhalten auf (Ernst und Willershausen 2003). Eine deutliche Verbesserung der Oberflächengüte wurde durch die Einführung der Mikrofüllerkomposite erreicht. Mikrofüllerkomposite weisen einen geringeren Füllkörperanteil im Vergleich zu Makrofüllerkompositen auf. Dies hat seine Ursache in der großen Oberflächensumme der Füllerpartikel. Für deren Benetzung werden höhere Mengen der organischen Kunststoffmatrix benötigt. Mikrofüllerkomposite zeigen erhöhte Polymerisationsschrumpfung resultierend in ungünstigerem Randschlussverhalten (Lutz et al. 1983).

Eine Weiterentwicklung stellten die inhomogenen Mikrofüllerkomposite dar, bei denen der Anteil der anorganischen Füllkörper erhöht wurde. Dies wurde durch Mischung der Kunststoffmatrix mit vorpolymerisiertem Kompositmaterial oder Mikrofülleragglomeraten realisiert (Roulet 1987, Manhart 2006, Hellwig et al. 2006). Von Nachteil war auftretende Rissbildung während der Polymerisation und der späteren Kaubelastung entlang der Grenzflächen der splitterförmigen Vorpolymerisate zur Matrix, die neben der Problematik des Randschlusses in der schnellen Alterung der Füllungen resultierte (Hellwig et al. 2006).

In Hybridkompositen werden Makrofüller und Mikrofüller im Verhältnis von 6:1 bis 8:1 gemischt. So konnte der Füllkörpergehalt auf 85% gesteigert werden (Hellwig et al. 2006). Hybridkomposite weisen gute optische Eigenschaften, verbesserte Verschleißfestigkeit und günstigere physikalische Eigenschaften auf (Lutz et al. 1983, Ernst und Willershausen 2003, Manhart 2006).

In jüngster Zeit wurden Bemühungen unternommen, die die Schrumpfung durch Erhöhung des Fülleranteils weiter reduzieren. Einen Ansatz stellt die Beimischung von Nanopartikeln dar (Größenbereich: 10-100 nm, Manhart 2006).

Die Nanopartikel werden als Aggregationen verwendet. Diese Nanomere führen zu einem hohen Füllkörpergehalt von mehr als 80 Gew.% mit entsprechend geringer Schrumpfung (Städtler 2005). Zusätzlich, weisen Nanokomposite

aufgrund der geringen Partikelgröße eine hervorragende Polierbarkeit auf. Die Partikelgröße der Nanokomposite liegt unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, was eine günstige Steuerung der Farbgestaltung und dementsprechend der Ästhetik bedingt (Mitra et al. 2003).

In einer weiteren Variante wurden Nanopartikel in Hybridkomposite eingebracht. Beispiele für Nanohybridkomposite sind „Grandio“ (VOCO, Cuxhaven, Germany) mit einem Füllstoffgehalt von 87% und einer Schrumpfung von 1,57 % oder „Clearfil Majesty Posterior“ (Kuraray, Osaka, Japan) (Manhart 2006).

Der Einsatz disperser Nanopartikel erhöht den Füllkörperanteil und führt damit zur Reduktion der Polymerisationsschrumpfung bei gleichzeitig guter Polierbarkeit sowie zur erhöhten Festigkeit und Abrasionsresistenz. (Manhart 2006)

Um die Schrumpfung während des Polymerisationsvorganges durch direkten Einfluss auf das Monomersystem zu steuern, wurden die sogenannte Silorane[®] als neue Materialklasse entwickelt (Weinmann et al. 2005). Silorane sind am Markt vertreten, haben sich jedoch bisher nicht allgemein durchsetzen können.

Eine weitere Materialgruppe stellen dieOrmocere dar. Der Begriff Ormocer setzt sich aus der Bezeichnung „**O**rganically **m**odified **c**eramics“ (Manhart et al. 1999, Hannig et al. 2004) zusammen. Die radikalisch induzierte Photopolymerisation der Methacrylatgruppen des organischen Segments führt zum Aufbau eines zusätzlichen querverzweigten organischen Netzwerks (Manhart et al. 1999). Bei diesem Vorgang kommt es zu einer geringen Polymerisationsschrumpfung von lediglich 1- 2,8 Vol% (Manhart et al. 1999, Fraunhofer ISC 2009).

2.4 Adhäsivtechnik und Adhäsivsysteme

Aufgrund der ausgeprägten Hydrophobie ist es schwer zu realisieren, Komposite direkt an den amphiphilen Schmelz und gleichzeitig an das hydrophile Dentin adhäsiv zu befestigen. Adhäsivsysteme ermöglichen diesen Verbund beider Zahnhartsubstanzen mit dem Komposit. Durch die auftretende Polymerisationsschrumpfung kommt es trotzdem zu weiterer Belastung der Zahn-Komposit-Interaktionszone resultierend in der Ausbildung von Randspalten.

2.4.1 Schmelzkonditionierung und Schmelzhaftung

Zahnschmelz ist die härteste Substanz, die vom menschlichen Körper gebildet wird mit einer KHN (Knopp-hardness number) von bis zu 390 (Hellwig et al. 2009). Er besteht zu 86 vol-% aus anorganischem Material (hauptsächlich: Kalzium, Phosphor, Karbonat, Magnesium und Natrium) aus 2 vol-% organischer Matrix und enthält 12 vol-% Wasser (Schroeder 1992). Zahnschmelz wird während der Zahnentwicklung von Ameloblasten gebildet.

Im Jahre 1955 wurde durch Buonocore die Schmelzätztechnik beschrieben. Durch die Behandlung des Schmelzes mit Phosphorsäure kommt es zur selektiven Herauslösung von Schmelzbestandteilen. Dies resultiert in erhöhter Oberflächenenergie und damit in verbesserter Benetzbarkeit sowie in einer Oberflächenvergrößerung des Zahnschmelzes, die zu einer Verzahnung von Adhäsiv und Schmelz führt. Die effektivste Phosphorsäurekonzentration beträgt 30-40 %, da sich hier das gebildete Monocalciumphosphat-Monohydrat-Präzipitat gut mit Luft-Wasserspray entfernen lässt (Hellwig et al. 2006). Das mikroretentive Ätzmuster entsteht durch die variierende Säurelöslichkeit der Schmelzprismen-Zentren und der Schmelzprismen-Peripherien (Pahlavan et al. 1976). Rasterelektronenmikroskopisch werden so drei Ätztypen unterschieden (Geurtsen 1989, Retief 1992). Sie können gleichzeitig an einem Zahn auftreten. Bei Ätztyp I werden die Schmelzprismenkerne stärker als die Prismenrandzonen und der zwischenprismatische Schmelz gelöst. Bei Ätztyp II verbleiben die Prismenkerne, und die Peripherie der Schmelzprismen wird herausgelöst. Ätztyp III ist eine Mischform, die zur Erosion der Oberfläche führt und im Vergleich mit Ätztyp I und II weniger retentiv ist (Hellwig et al. 2006). Hydrophobe und amphiphile Substanzen, z. B. Methacrylate, aber auch niedrig visköse Komposite dringen in das entstandene Ätzmuster ein und haften mikroretentiv durch rheologische und geometrische Effekte unter Ausbildung von Zotten (Hellwig et al. 2006). Die Adhäsion ist eingeschränkt bei selbstätzenden Adhäsivsystemen, deren Ätzwirkung geringer im Vergleich zur Phosphorsäure ist und die hydrophilere Eigenschaften im Vergleich zu Mehrkomponentensystemen aufweisen. Dies resultiert in geringerer Ätzmustertiefe und damit verminderter mikromechanischer Adhäsion. Eine weitere Möglichkeit zur Oberflächenkonditionierung des Schmelzes stellt die Anwendung von Excimer- (ArF, KrF oder XeCl) oder Erbium-Lasern dar (Er:YAG-, Er, Cr: YSGG-Laser). Durch explosionsartigen Übergang

des im Schmelz vorhandenen Wassers in Wasserdampf kommt es zu Mikroablationen, die letztendlich zu einem mikroretentives Muster führen (Michel V und Seuzac MSc 2009). Auf die nachfolgende Ätzung kann trotzdem nicht verzichtet werden, da an der Schmelzoberfläche eine Trümmerzone entsteht, die einer effektiven Adhäsion entgegensteht (Ruppenthal und Sergl 1991)

2.4.2 Dentinadhäsion und Dentinhaftvermittler

Dentin besteht zu 45-50 vol-% aus anorganischem Material, zum größten Teil Kalziumhydroxylapatit, sowie geringen Mengen Kalziumkarbonat, Kalziumfluorid und Magnesiumphosphat. Weitere 30 vol-% sind organischen Ursprungs und ca. 20-25 vol-% Wasser (Pashley et al. 1994). Der organische Anteil besteht zu 92% aus Typ I Kollagen und zu ca. 8% aus nicht-kollagener Grundsubstanz (Smillie 1973, Jones et al. 1974, Schneider 1995).

Die Verbindung zwischen Komposit und Dentin ist durch die hydrophilen Eigenschaften des Dentins bestimmt, die einen Kontrast zur Amphiphilie des Zahnschmelzes darstellt. Dieser Unterschied, führt zur Problematik, dass mit einem Haftvermittlersystem zwei in ihrer Hydrophilie differierende Substanzen als Basis für das Adhäsivsystem vorhanden sind (Swift et al. 1995). Dentin ist keine homogene Substanz, sondern weist Dentintubuli mit einem Durchmesser von etwa 1 µm auf. Der Anteil der Dentintubuli am Querschnitt nimmt von peripher nach zentral zu. Dentintubuli beherbergen die Odontoblastenfortsätze. Zusätzlich existiert ein nach peripher gerichteter Dentinliquorstrom. Liquor, Odontoblastenfortsätze sowie der Kollagenanteil im Dentin bedingen einen hydrophilen Charakter.

Dentin kann auf unterschiedliche Weise konditioniert werden. Zum einen kann die für den Zahnschmelz zur Anwendung kommende Phosphorsäure verwendet werden, zum anderen können Adhäsivsysteme selbst stark saure Komponenten enthalten. Durch Säurewirkung wird Apatit aus dem Dentin herausgelöst. Es bleibt ein instabiles Kollagennetzwerk zurück. In Adhäsivsystemen enthaltene hydrophile Monomere infiltrieren dieses Kollagennetzwerk und stabilisieren es. Offene Dentintubuli bilden zusätzlichen Raum für eine mikromechanische Verankerung des Adhäsivsystems (Schroeder 1987, Lutz et al. 1993, Haller 2000). Die Dentinoberfläche wird so für die Anwendung hydrophober Substanzen vorbereitet

(Van Meerbeek et al. 1992, Hellwig et al. 2006). Es bildet sich eine sogenannte Hybridschicht aus, die Kollagen und Adhäsivbestandteile enthält (Van Meerbeek et al. 1992, 1993, Pashley et al. 1993, Schneider et al. 2000). Die Oberfläche der Hybridschicht weist hydrophobe Eigenschaften auf, die eine Verbindung zum ebenfalls hydrophoben Komposit ermöglicht. Als problematisch erweist sich eine durch die zahnärztliche Präparation des Dentins mit rotierenden, oszillierenden oder schabenden Instrumenten entstehende Schmierschicht, im Englischen „smear layer“. Sie stellt eine 1 - 5 µm starke Auflagerung auf das Dentin, sowie bis zu 6 µm starke Einlagerungen in die Dentintubuli dar. Letztere werden als „smear plugs“ bezeichnet (Dippel et al. 1984, Pashley et al. 1993, Heymann und Bayne 1997). Die Schmierschicht besteht aus mineralischen Komponenten des Dentins, denaturierten Kollagenfibrillen, Bakterien- und Speichelbestandteilen sowie Instrumentenabrieb (Pashley et al. 1993, Osorio et al. 2005). Einerseits verringert die Schmierschicht den Ausstrom von Dentinliquor und das Eindringen pulpaschädigender Substanzen und Mikroorganismen in das pulpare Gewebe (Vojinovic et al. 1973), vermindert jedoch auch die Adhäsion des Haftvermittlersystems am Dentin (Eick et al. 1993, Nakabayashi 1996, Heymann und Bayne 1997, Lamprechts et al. 1999).

Adhäsivsysteme vereinen somit für ihre Anwendung am Dentin die unterschiedlichen Arbeitsabschnitte der Haftvermittlung zum Komposit:

- I. die Konditionierung als Oberflächenvorbereitung,
- II. das „Priming“ als Anknüpfung des Haftvermittlers an die hydrophile Oberfläche und die initiale Implementierung hydrophober Eigenschaften und.
- III. das „Bonding“ als Verbindung der vorher „geprimten“ Oberfläche zum Kompositmaterial.

Die vollständige Dentin-Komposit-Verbundzone (syn.: Zahn-Komposit-Interaktionszone) umfasst die intratubuläre Adhäsivpenetration (Tags), die Hybridschicht mit der Penetration von Adhäsivbestandteilen in demineralisiertes Kollagen und laterale Penetration um die Dentintubuli sowie eine häufig nicht klar abgrenzbare Schicht reinen Adhäsivs, die den Verbund zum Komposit gewährleistet (Nakabayashi 1992, Van Meerbeek et al. 1992, Pioch et al. 2001 und 2004). Sie soll zum einen den Verschluss der Dentinwunde ermöglichen und

andererseits die Kräfte auffangen, die durch Schrumpfung oder Quellung des Komposits sowie Kaudruckbelastung entstehen.

Seit Einführung in die zahnmedizinische Praxis wurden zahlreiche Adhäsivsysteme entwickelt. Die Optimierung der kritischen Zahn-Komposit-Interaktionszone hinsichtlich Haltbarkeit sowie Verarbeitungssicherheit und -effizienz ist nach wie vor Gegenstand zahlreicher Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten.

Die immer größer werdende Anzahl unterschiedlicher Adhäsivsysteme und die intensiven Werbeaktivitäten der Hersteller, die vor allem die immer schnellere Verarbeitung suggerierten, erforderten frühzeitig die Klassifikation der Haftvermittlersysteme. Eine Form der Klassifikation basiert auf zeitlichen Entwicklungsstufen, suggerierend, dass eine neuere Generation der vorherigen überlegen sei. Diese Klassifikation ist nach wie vor präsent und wird von Herstellern häufig genutzt. Seit Beginn des neuen Jahrhunderts wird eine Einteilung der Adhäsivsysteme vorgenommen, die auf der Form der Konditionierung mit oder ohne Phosphorsäure und weitergehend auf der Anzahl der verwendeten Systemkomponenten beruht (Van Meerbeek et al. 2003, De Munck et al. 2005, Spencer et al. 2010, Heinze und Zimmerli 2011).

Es resultieren als Gruppe 1 die sogenannten „etch and rinse“ Systeme und als Gruppe 2 die „self etching“ Systeme. Beide Gruppen umfassen jeweils 2 Untergruppen. In Gruppe 1 wird nach der Ätzung mit Phosphorsäure in Mehrschrittsysteme (1a: Primer und Adhäsiv in zwei oder mehreren Gefäßen) und in Primeradhäsive (1b: Primer und Adhäsiv als gemeinsam vorliegende Substanz) unterschieden. In Gruppe 2 unterscheidet man in Systeme, die einen selbstkonditionierenden Primer und das Adhäsiv getrennt vorhalten (2a) und in Systeme, in denen Konditionierer, Primer und Adhäsiv in einem Arbeitsschritt gleichzeitig aufgetragen werden (2b).

Eine weiter verfeinerte Klassifikation wurde von Frankenberger (2008) vorgeschlagen. Insgesamt resultieren bei dieser Einteilung 8 Systemtypen. Es wird zusätzlich nach selektiver Schmelz- und/oder Dentinkonditionierung differenziert, wobei derartige Systeme häufig in der Praxis in beiden Anwendungsmodi eingesetzt werden können. Diese Klassifikation besitzt trotz des Umfangs ihre Berechtigung. Sie trägt der Komplexität der Dentinbehandlung, im speziellen der Konditionierung des Dentins mit Phosphorsäure, Rechnung.

Die Phosphorsäureätzung des Dentins hat die Ziele, die Schmierschicht zu entfernen und dadurch die Dentintubuli zu eröffnen sowie das oberflächliche Dentin zu dekalzifizieren und das intra- und peritubuläre Kollagengeflecht freizulegen (Pashley 1992, Pashley et al. 2011).

Durch den Einsatz von Phosphorsäure kann die sogenannte Überätzung des Dentin auftreten, die in Spaltbildung, sogenannte Mikroleakage, resultiert. Gebräuchlich ist die primäre Applikation der Phosphorsäure auf den Schmelz für 20-30 Sekunden und die nachfolgende Ausdehnung der Phosphorsäure auf das Dentin für 10-25 Sekunden (Hellwig et al. 2006). Ein Problem stellt die Trocknung des Dentins nach dem Abspülen der Phosphorsäure dar. Bei zu intensiver Lufttrocknung kollabiert das Kollagengeflecht. Dies führt aufgrund der dann nicht mehr vollständige Penetration des Kollagennetzwerks mit der Primersubstanz zum Phänomen der „Nanoleakage“ (Nakabayashi 1996). Durch Wassereinlagerung kommt es zur hydrolytischen Degradation der Hybridschicht und nachfolgend zur Spaltbildung (Hellwig et al. 2006, Frankenberger et al. 2008).

Um auf die Konditionierung mit Phosphorsäure zu verzichten, werden selbstkonditionierende Adhäsivsysteme angewendet. Es werden konditionierende Primer oder selbstkonditionierende Primer-Adhäsive stattdessen verwendet (Hannig et al. 1999, Osorio 2003, Van Meerbeek et al. 2011). Reaktive Moleküle sind meist Ester bivalenter Alkohole mit Methacrylsäure und Phosphorsäure (Hannig et al. 1999, 2001). Durch den Säurerest wird der Schmelz angeätzt, während die Methacrylatkomponente die Copolymerisation mit dem Bonding-Material oder dem Komposit ermöglicht (Hannig et al. 1999). Selbstkonditionierende Adhäsive setzen die Schmierschicht um, d. h. sie dringen in die Schmierschicht und die „smear plugs“ ein (Van Meerbeek et al. 1992, Kugel und Ferrari 2000, Perdigao et al. 2003, Van Meerbeek et al. 2011). Es entsteht ein dreidimensionales Netzwerk aus Diffusionskanälen, das die Kollagenfibrillen des Dentins umgibt. Entlang dieser Kanäle kommt es zur Ablagerung von Adhäsiv-Monomeren, die sich später mit dem Komposit verbinden können (Nakabayashi und Saimi 1996). Es kommt zur Ausbildung einer hybridisierten Schmierschicht, kombiniert mit einer Hybridschicht aus adhäsivdurchdrungenem Kollagen (Albaladejo et al. 2010). Am Markt eingeführt sind 2-Schritt-Adhäsive, die aus selbstätzendem Primer und einem Adhäsiv bestehen. Nach Polymerisation resultiert eine hydrophobe Oberfläche. Die stärkste Vereinfachung der

Adhäsivsysteme stellen sogenannte All-in-one-Adhäsive dar. Diese enthalten die Funktionalitäten des gesamten Systems. All-in-one-Adhäsive enthalten zu einem Anteil von 5-10 % Wasser. Während der Verarbeitung muss dieses Wasser der sich ausbildenden Adhäsivschicht durch Luftstrom und ausreichende Einwirkzeit entzogen werden. Gelingt dies nicht, resultieren während der Polymerisation sogenannte „water trees“, die einem Stofftransport offenstehen und die Adhäsivschicht während der Gebrauchsperiode schwächen können (Raharimalala 1994, Ferracane 1998, Hannig und Fu 2001c, Tay et al. 2002a und 2002b, Tay 2003, Spencer et al. 2010, Van Meerbeek et al. 2011)

Die Dentinkonditionierung kann durch Erbium-Laser-Bearbeitung unterstützt werden. Die Dentinoberfläche weist nach Behandlung offene Dentintubuli auf. Die Schmierschicht ist reduziert. Selbstätzenden Adhäsivsystemen wird so ein effektiverer Zugang zu tieferen Dentinschichten ermöglicht (Beer und Morits 2011).

2.4.2.1 Kaltes atmosphärisches Plasma zur Dentinkonditionierung

Bisher liegt im internationalen Schriftgut eine Untersuchung vor, bei der die Auswirkungen der Plasmabehandlung auf die Zahn-Komposit-Interaktionszone untersucht wurde (Ritts et al. 2010). Mittels Fourier-Transformations-Infrarot-(FTIR) Spektroskopie und Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) konnte eine Zunahme von Carbonylgruppen (C=O-) auf Plasma behandeltem Dentin nachgewiesen werden. Mittels „micro tensile bond strength“ Bestimmung konnte festgestellt werden, dass für peripheres Dentin eine Zunahme der Adhäsion von Komposit an Dentin durch kurzzeitige Plasmabehandlung nachweisbar ist. An pulpanahem Dentin wurden keine Veränderungen festgestellt. Plasmabehandlung über mehrere Minuten führte zu einer Verminderung der Adhäsion.

2.4.3 Untersuchung der Zahn-Komposit-Interaktionszone

Für die Untersuchung der Leistungsfähigkeit von Füllungsmaterialien und Adhäsivsystemen stehen prinzipiell zwei Wege offen. Zum einen können zahnmedizinische Restaurationen über einen unbestimmten (retrospektiv) oder auch bestimmten (prospektiv) Zeitraum beobachtet werden. Hierbei werden

Überlebenszeitanalysen durchgeführt und es können Randanalysen klinisch oder mikromorphologisch mittels Replikatechnik erfolgen. Zum anderen stehen Verfahren der *In-vitro*-Untersuchung zahnmedizinischer Restaurationen zur Verfügung. Hier kann das Untersuchungsobjekt die plan gestaltete Scheibe aus Schmelz oder Dentin oder auch die Kavität sein. Die verfügbaren Analysemethoden umfassen die mikromorphologische Analyse der Zahn-Komposit-Verbundzone mittels Licht-, Rasterelektronen-, Transmissionselektronenmikroskop, oder auch mittels konfokalem Laser-scanning-Mikroskop. Die Haftung des Komposits am Zahnmaterial kann mittels Abzugs- oder Scherkraftmessung erfolgen. In der vorliegenden Studie wurden licht- und rasterelektronenmikroskopische Verfahren für die Untersuchung der Zahn-Komposit-Interaktionszone in einem *In-vitro*-Kavitätenmodell kombiniert. *In-vitro*-Untersuchungen am Kavitätenmodell stellen einen etablierten Standard dar und die Ergebnisse sind unter Berücksichtigung der Versuchsanordnung auch vergleichbar (Perdigao et al. 1996, Pilo und Ben-Amar 1999, Spencer und Swafford 1999, Schneider et al. 2000, Spencer et al. 2010). Die Füllungen wurden zusätzlich thermo-mechanisch belastet. Dies ist ebenfalls ein Routineverfahren für die reproduzierbare Simulation von Belastungen auf Kavitäten und stellt einen Kompromiss zwischen den komplexen Bedingungen der Mundhöhle und einfacher Realisierbarkeit dar (Amaral et al. 2007). Die Farbstoffpenetration und die nachfolgende direkte rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Zahn-Komposit-Interaktionszone sind eingeführte Verfahren, die es ermöglichen, eine große Anzahl von Proben vergleichbar und reproduzierbar zu untersuchen (Piöch et al. 2001 und 2004, Schmalz et al. 2007)

2.5 Ziele der Arbeit / Fragestellung

Ausgehend vom Bedarf, die Methoden der Zahnhartsubstanzkonditionierung für die zahnfarbene adhäsive Restauration zu optimieren, war das Ziel der Studie die Prüfung des Einflusses kalten atmosphärischen Plasmas auf die Dentin-Komposit-Interaktionszone.

In einer *In-vitro*-Untersuchung waren folgende Hypothesen zu prüfen:

- Die Behandlung mit kaltem atmosphärischem Plasma führt zu morphologischen Veränderungen auf Dentinoberflächen.
- Die Behandlung einer Kavität mit physikalischem Plasma führt zu morphologischen Veränderungen der Dentin-Komposit-Interaktionszone.
- Das Randschlussverhalten von Kompositfüllungen kann durch Behandlung mit kaltem atmosphärischem Plasma beeinflusst werden.

3 Materialien und Methoden

3.1 Herstellung der Prüfkörper und Kavitäten

3.1.1 Auswahl der Zähne

Es wurden frisch extrahierte kariesfreie menschliche Molaren verwendet. Die Zähne wurden zunächst mit Skalpell, Scaler und Kürette von Zahnstein und desmodontalen Gewebsresten befreit. Danach wurden sie in 0,1 %iger Thymol-Lösung gelagert. Vor der weiteren Bearbeitung wurden die Zähne für 48 h in Wasser gelagert. Um eine Austrocknung während der gesamten Versuchsphase und zwischen den jeweiligen Arbeitsschritten zu vermeiden, wurden die Zähne ebenfalls in Wasser gelagert.

3.1.2 Vorversuche, Dentinscheiben

Aus humanen Molaren und Prämolaren wurden mit einer diamantierten Kreissäge (Conrad Apparatebau, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland) 32 Dentinscheiben mit einer Dicke von 2 mm und einem Durchmesser von 7 – 10 mm hergestellt. Die Dentinscheiben wurden nachfolgend zur Politur und Egalisierung der Schmelzoberfläche durch einen Polierautomaten (Metkon Gripo 2V, Metkon Instruments, Bursa, Türkei) mit Siliziumkarbid-Schleifpapier (SiC, Buehler, Düsseldorf, Deutschland; Struers, Willich, Deutschland) aufsteigender Körnung (Grit P 120, 600, 800, 1200, 2500, 4000) bearbeitet. Zur Abgrenzung der zu bearbeitenden Oberfläche und unbearbeitet belassenen Dentins wurde zentral eine Markierung angebracht (Abb. 4).

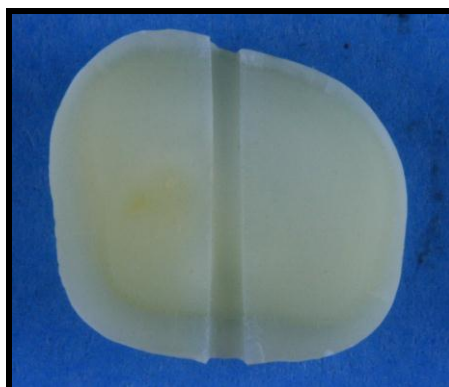


Abbildung 4: Zugeschnittene und polierte Dentinscheibe mit mittiger Markierung zur Abgrenzung des bearbeiteten Oberflächenanteils. Der rechts dargestellte mit kaltem atmosphärischem Plasma behandelte Oberflächenanteil erscheint matter als die links dargestellte unbehandelte Oberfläche.

3.1.3 Kavitätenpräparation

In 48 Molaren wurden dreiflächige schmelzbegrenzte Kavitäten präpariert, die beide Approximalflächen und die Okklusalfäche einbezogen. Die Zähne wurden vor Beginn der Kavitätenpräparation mit einem Bürstchen poliert, um letzte Verunreinigungen zu entfernen.

In jeden Zahn wurde eine von mesial über okklusal nach distal verlaufende, nach okklusal konvergierende Klasse-II-Kavität mit zervikaler Schmelzbegrenzung präpariert. Die Kavitäten besaßen folgende Ausdehnung: oral-vestibulär im Okklusalbereich 3 mm, oral-vestibulär an den approximalen Stufen 4 mm, Breite der approximalen Stufen 1,2 mm, okklusale Tiefe 2 mm, okklusal-zervikale Tiefe 4 mm. Die Präparation wurde hohtourig mit einem abgerundeten Präparationsdiamanten mit einer Körnung von 100 µm (birnenförmig, 010, Intensiv®, Viganello, Schweiz) in einem schnelllaufenden zahnärztlichen Winkelstück (GENTLEpower LUX 25LP, roter Ring, Kavo, Biberach, Deutschland) bei 40000 U/S unter maximaler Wasserkühlung vorgenommen. Die Kavitäten wurden mit einem Diamantfinierer derselben Form mit einer Körnung von 25 µm (birnenförmig, 010, Intensiv®, Viganello, Schweiz) bei geringer Drehzahl geglättet.

3.2 Plasmabehandlung

3.2.1 Plasmaquelle

Es wurde eine am Leibniz Institut für Oberflächenmodifizierung in Leipzig (Abb. 5 und 6) entwickelte Plasmaquelle genutzt. Das Plasma wurde durch Mikrowellenanregung (2,45 Ghz) erzeugt. Die mittlere elektrische Eingangsleistung betrug 1,5 W oder 3 W. Der Mikrowellenpuls hatte eine Breite von 3 µs bei einer Leistung von 300 W. Als Trägergas wurde Helium (3,5 l/min) verwendet. Die Plasmaquelle wurde an einem computergesteuerten 3-Achs-Bewegungssystem befestigt, um reproduzierbare Zeit-, Abstands- und Scanparameter sicher zustellen. Die Bestrahlung wurde in einem Abstand von 3,5 mm zwischen der Plasmaquelle und dem Kavitätenboden mit einer Liniengeschwindigkeit von 5,5 mm/s durchgeführt. Der Vorschub von Linie zu Linie betrug 0,1 mm. Es resultierte eine flächenbezogene Plasmabehandlung von 1,82 s/mm². Nach Behandlung des okklusalen Kavitätenanteils wurde der Zahn um jeweils 90° gekippt, um die beiden approximalen Kavitätenanteile zu behandeln. Mittels Infrarotthermografie (Optris PU, Optris GmbH, Berlin,

Deutschland) wurden die Parameter so justiert, dass für eine mittlere elektrische Eingangsleistung von 1,5 W eine Temperatur von 32 °C am Auftreffpunkt des Plasmajets auf das Dentin erreicht wurde. Bei einer Eingangsleistung von 3 W betrug die Temperatur 40 °C.

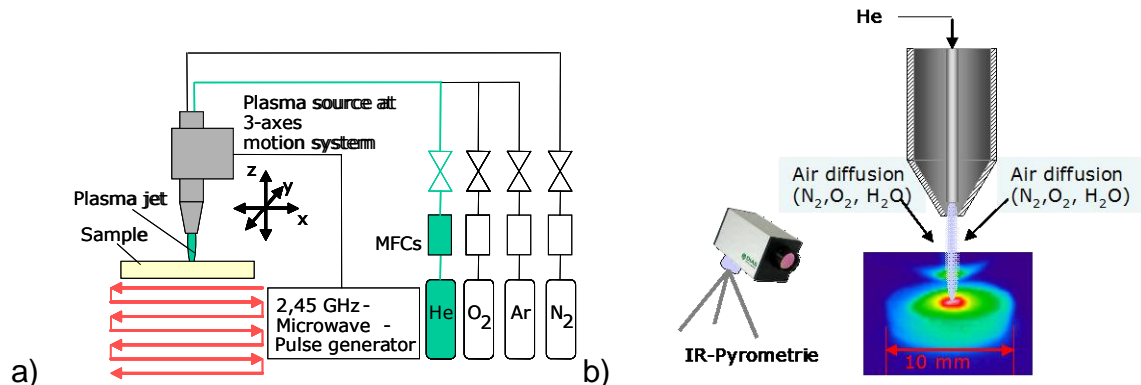


Abbildung 5: a) Plasmajet-Behandlungsschema, bei dem die Plasmaquelle im Zeilen-Scann-Verfahren über die Probenoberfläche für eine homogene Bestrahlung geführt wird, b) IR-Thermografie zur Oberflächentemperaturmessung , beides IOM.

Die Plasmajetquelle liefert folgende einstellbare Parameter:

- Plasmaanregung: gepulste Mikrowelle (MW) 2,45 GHz ,
- MW Pulsleistung: 150 - 300 W
- MW Pulsbreite: 2 -9 μ s
- MW-mittlere Leistung: 1 ... 9 W
- Jet Temperatur: 30 °C ... 150 °C
- Gasflüsse: He/O₂/N₂ (0,005...10 slm)
- xyz-Bewegungssystem: 50 mm für jede Achse

Typische Bestrahlungsparameter:

- Scangeschwindigkeit: 5,5 mms⁻¹
- Zeilenabstand: 0,1 mm
- Arbeitsabstand: 2 mm

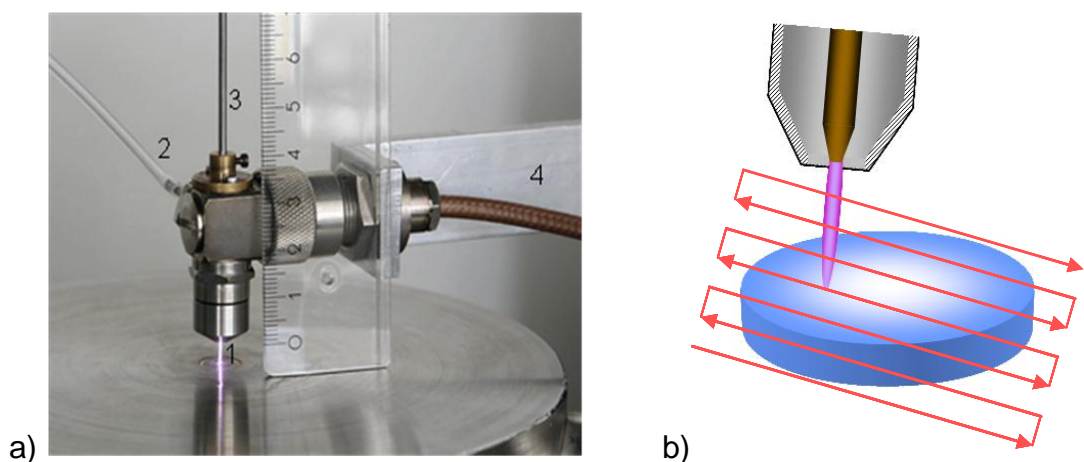


Abbildung 6: a) Plasmaquelle mit gezündetem Plasmajet. (1) Plasmajet, darüber Plasmaquelle, (2, 3) Gaszuführungen, (4) Mikrowelle. (Fotografie: Antje Lehmann, IOM Leipzig); b) Schematische Darstellung des mäanderförmigen Bewegungsablaufs des Plasmajets über der Probe.

3.2.2 Plasmabehandlung von Dentinscheiben - Vorversuche

Für die Analyse der morphologischen Auswirkungen der Plasmabehandlung auf das Dentin wurden insgesamt 20 Dentinscheiben in die Untersuchung einbezogen:

- 4 unbehandelte Dentinscheiben
- 4 Dentinscheiben konditioniert mit 37 %iger Phosphorsäure (H_3PO_4) für 15 s, Wasserspülung 10 s
- 4 Dentinscheiben Plasmabehandlung 3 W, 1,8 s/mm²
- 4 Dentinscheiben Plasmabehandlung 3 W, 1,8 s/mm², anschließende Konditionierung mit 37 %iger H_3PO_4 für 15 s, Wasserspülung 10 s
- 4 Dentinscheiben konditioniert mit 37 %iger H_3PO_4 für 15 s, Wasserspülung 10 s anschließende Plasmabehandlung 3 W, 1,8 s/mm².

Für initiale Untersuchungen der Zahn-Komposit-Interaktionszone wurden weitere 12 Dentinscheiben verwendet und wie folgt behandelt:

- 3 Dentinscheiben konditioniert mit 37 %iger H_3PO_4 für 15 s, Wasserspülung 10 s, Lufttrocknung
- 3 Dentinscheiben Plasmabehandlung 3 W, 1,8 s/mm²
- 3 Dentinscheiben konditioniert mit 37 %iger H_3PO_4 für 15 s, Wasserspülung 10 s gefolgt von Plasmabehandlung 3 W, 1,8 s/mm²
- 3 Dentinscheiben Plasmabehandlung 3 W, 1,8 s/mm² gefolgt von Konditionierung mit 37 %iger H_3PO_4 für 15 s, Wasserspülung 10 s, Lufttrocknung

Anschließend wurde auf allen Dentinscheiben das Adhäsivsystem OptiBond FL (Kerr, Rastatt, Deutschland) aufgetragen. Unter Verwendung einer zylindrischen Matrizenform wurde das Komposit Herculite XRV (Kerr, Rastatt, Deutschland) aufgebracht. Die Verarbeitung von Adhäsivsystem und Komposit wird in Kapitel 3.2.3.2 beschrieben. Nach Kompositapplikation wurden die Proben in Wasser gelagert.

3.2.3 Plasmabehandlung von Kavitäten und Kompositfüllungen an Molaren

3.2.3.1 Gruppeneinteilung Plasmabehandlung der Kavitäten

Nach der Kavitätenpräparation wurden die 48 Molaren randomisiert 6 Gruppen von je 8 Zähnen zugeordnet. Gruppenspezifisch wurde die Plasmabehandlung vor

oder nach der Phosphorsäurekonditionierung in unterschiedlichen Leistungsstufen angewendet. In einer Gruppe wurde die Plasmabehandlung als alleinige Konditionierungsmaßnahme verwendet. Zwei Gruppen dienten als Kontrollen bei denen die Phosphorsäurekonditionierung ohne Plasmabehandlung angewendet wurde. Fünf der sechs Gruppen wurden einer thermo-mechanischen Belastung (Kapitel 3.2.3.3) unterzogen. Ein Überblick über Gruppenbezeichnungen und Bearbeitungsparameter ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Übersicht über Gruppeneinteilung und Bearbeitungsparameter. Je Gruppe wurden acht Kavitäten verwendet. Abkürzungen: Ä: Phosphorsäurekonditionierung, F: Füllung, TB: Thermo-mechanische Wechselbelastung, P3: Plasmabehandlung 3 W Eingangsleistung, P1.5: Plasmabehandlung 1,5 W Eingangsleistung.

	Codierung	H₃PO₄- Konditionierung	Plasma- behandlung	Füllung	Thermo-mechanische Wechselbelastung
1	Ä-F	Schmelz 30 s, Dentin 10 s, Spülung 15 s	Keine	Optibond FL / Herculite XRV	Keine
2	Ä-F-TB	Schmelz 30 s, Dentin 10 s, Spülung 15 s	Keine	Optibond FL / Herculite XRV	3 x (1000 Zyklen thermische Belastung und 100000 Zyklen Kaudruckbelastung)
3	Ä-P3-F-TB	Schmelz 30 s, Dentin 10 s, Spülung 15 s	3 W, 1,8 s/mm ² , 40 °C	Optibond FL / Herculite XRV	3 x (1000 Zyklen thermische Belastung und 100000 Zyklen Kaudruckbelastung)
4	P3-Ä-F-TB	Schmelz 30 s, Dentin 10 s, Spülung 15 s	3 W, 1,8 s/mm ² , 40 °C	Optibond FL / Herculite XRV	3 x (1000 Zyklen thermische Belastung und 100000 Zyklen Kaudruckbelastung)
5	P3-F-TB	Keine	3 W, 1,8 s/mm ² , 40 °C	Optibond FL / Herculite XRV	3 x (1000 Zyklen thermische Belastung und 100000 Zyklen Kaudruckbelastung)
6	Ä-P1.5-F-TB	Schmelz 30 s, Dentin 10 s, Spülung 15 s	1,5 W, 1,8 s/mm ² , 32 °C	Optibond FL / Herculite XRV	3 x (1000 Zyklen thermische Belastung und 100000 Zyklen Kaudruckbelastung)

3.2.3.2 Adhäsivsystem- und Kompositapplikation

Für die Kompositfüllungen wurde das Adhäsivsystem OptiBond FL und das Komposit Herculite XRV (beide Kerr) verwendet. Tabelle 2 listet die verwendeten Komponenten auf.

Tabelle 2: Chargennummern und Zusammensetzung des verwendeten Adhäsivsystems und des Füllungsmaterials.

Komponente	Zusammensetzung (Herstellerangaben)
OptiBond FL Primer [Chargen-Nr.: 400350]	30% HEMA, 10% GPDM, 15% PAMA, 1% KC, 22% Ethanol, 22% Wasser
OptiBond FL Adhesive [Chargen-Nr.: 401995]	25,7% Bis-GMA, 19,2% HEMA, 6,5% GDMA, 42,2% Ba-Al-Borsilikat-Glas, 2,6% Silikatglas, 1,9% Na ₂ SiF ₆ , 0,3% KC
Herculite XRV [Chargen-Nr.: 2963488]	Enthält ca. 79 Gewichts-% anorganische Füller bei einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,6 µm

Die Anwendung des Adhäsivsystems OptiBond FL erfolgte nach Herstellervorschrift. Die Kavitäten wurden zunächst im leichten Luftstrom getrocknet. Anschließend wurde die Schmelz- und Dentinkonditionierung mit 37 %igem Phosphorsäuregel, beginnend an den Schmelzarealen für insgesamt 30 s und im Dentinbereich für 10 s durchgeführt. Die Säurekonditionierung wurde durch Absprühen mit Luft-/Wasserspray für 15 s beendet. Im Anschluss erfolgte eine erneute Trocknung der Kavitäten im tangentialen Luftstrom. Im Schmelz war das Ätzmuster zu erkennen, das Dentin wurde nicht ausgetrocknet. Im nächsten Schritt wurde die OptiBond FL Primerlösung mit einem Microbrush-Applikator für 15 s in die Kavitätenoberfläche eingearbeitet. Nach weiteren 15 s wurde das Lösungsmittel vorsichtiges verblasen und die Kavität getrocknet. Danach wurde das OptiBond FL Adhäsiv mit einem neuen Microbrush-Applikator auf Schmelz und Dentin aufgetragen und für 5 s zu einer gleichmäßig dünnen Schicht

verblasen. Die Lichthärtung erfolgte mit einer Polymerisationslampe (Astralis 10, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) für 20 s.

Die Applikation des Füllungsmaterials (Herculite XRV, Kerr) erfolgte unter Verwendung der Inkrementtechnik (Abb. 7). In den okklusalen Kavitätenbereichen wurden 3, in den approximalen Bereichen 5 Inkremente eingebracht. Das Komposit wurde mit einem Füllspatel in die Kavitäten eingebracht und mit einem Kugelstopfer komprimiert. Jedes Inkrement wurde separat nach seiner Applikation aus okklusaler Richtung mit einer Polymerisationslampe (Astralis 10, Ivoclar Vivadent) 20 s polymerisiert. Zur Ausarbeitung wurden Finierdiamanten (8863 314 012; Komet), Gummipolierer (9608 204 030; Komet) und flexible Polierscheiben in abnehmenden Korngrößen (Sof-Lex Pop-on; 3M, Borken, Deutschland) verwendet. Randqualität und Oberflächenpolitur der Kompositfüllungen wurden anschließend mit Hilfe eines Auflichtmikroskops kontrolliert und bei Bedarf optimiert. Nach Füllungsapplikation wurden die Zähne für mindestens 48 h in Wasser gelagert.

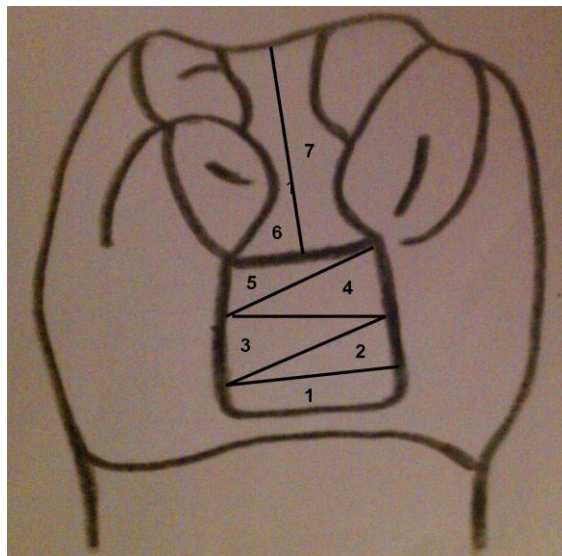


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Inkrementtechnik.

3.2.3.3 Thermo-mechanische Wechselbelastung

Zur Simulation klinischer Beanspruchung wurden die Zähne einer künstlichen Alterung aus thermischer und mechanischer Wechselbelastung unterzogen. Für die Belastungssimulation wurde zuerst die Gruppe 2 herangezogen. Die Füllungen wurden jeweils im Wechsel mit 1000 Zyklen thermischer

Wechselbelastung und mit 100000 Zyklen der Kaudrucksimulation belastet. Nach jeweils 1000 Zyklen thermischer Belastung und 100000 Zyklen Kaudruckbelastung wurden die Füllungen auf Randfrakturen kontrolliert. Nach insgesamt 3000 Zyklen thermischer Belastung und 300000 Zyklen Kaudrucksimulation war eine deutliche Alterung der Füllungen der Gruppe 2 nachzuweisen. Die Belastung wurde beendet und die Gruppen 3 – 6 wurden demselben Belastungsregime unterzogen.

Die thermische Wechselbelastung wurde in einem Wasserbad (Abb. 8) durchgeführt. Die Proben wurden für jeweils 60 s Temperaturen von 5°C und 55°C ausgesetzt. Die Transferzeit betrug 10 s.

Die Kaubelastung erfolgte in einem Kaudrucksimulator (Abb. 9) in vertikaler Richtung. Die Zähne wurden in Probestöpfen mit selbstpolymerisierendem Methacrylatkunststoff eingebettet. Um den Desmodont zu simulieren wurde die Zahnwurzel mit einer dünner Schicht eines Polyetherabformmaterials (Imperegum, 3M Deutschland GmbH, Neuss) wie (Laufersweiler 2009) beschrieben hat, verkleidet. Die Zähne so ausgerichtet, dass der Metallstempel ($d = 3 \text{ mm}$), der den Antagonisten simulierte, im zentralen Bereich der Füllung auftraf. Die Füllungen wurden mit einer vertikalen Kraft von 50 N bei einer Frequenz von 1,8 Hz für 3 x 100000 Zyklen belastet.

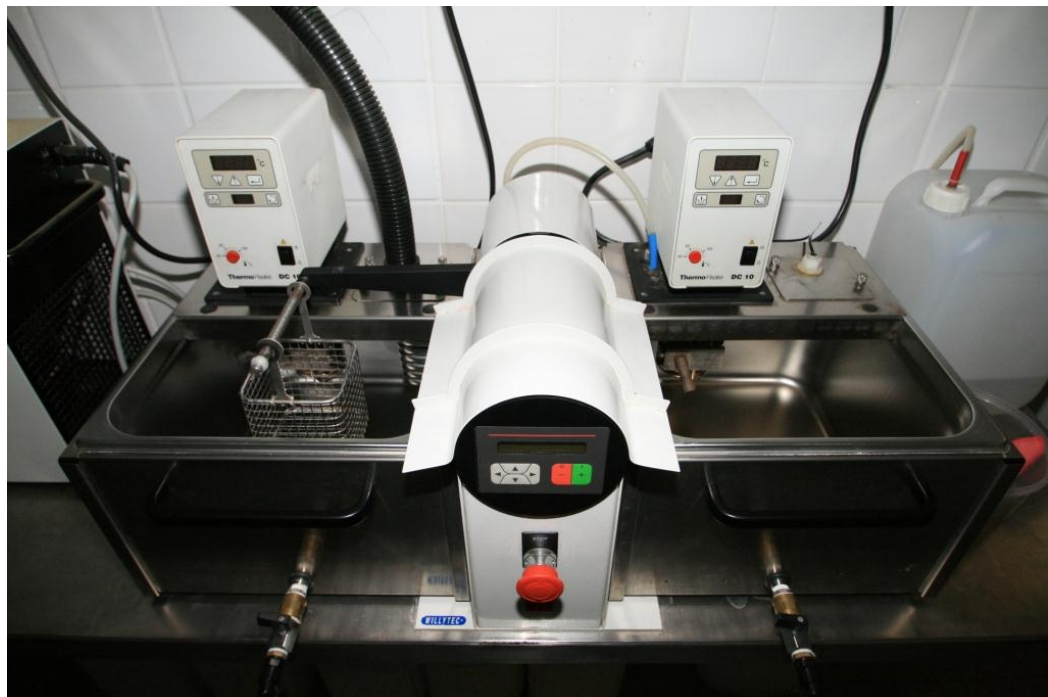


Abbildung 8: Thermowechselastgerät zur Durchführung der künstlichen Restorationsalterung, Willytec Themocycler V.2.8,SD Mechatronik, Feldkirchen-Westerham/Germany.



Abbildung 9: Kaudrucksimulator S5-4.8, SD Mechatronik, Feldkirchen-Westerham/Germany. Es konnten jeweils 8 Proben gleichzeitig belastet werden.

3.2.4 Auswertung

3.2.4.1 Farbstoffpenetration

Nach Anfertigung der Füllung (Gruppe 1) und nach Abschluss der thermomechanischen Wechselbelastung wurden alle Zähne einem Farbstoffpenetrationstest unterzogen. Dazu wurden die *Foramina apicalia* mit Wachs verschlossen und der gesamte Zahn mit Ausnahme der Füllung in einem Abstand von 0,5 mm zum Füllungsrand mit Nagellack versiegelt. Die so präparierten Zähne lagerten 24 Stunden bei 37°C in 0,5%-igem Methylenblau und wurden anschließend gründlich unter fließendem Wasser abgespült. Nach hälftiger Teilung der Zähne in mesio-distaler Richtung mit einer Kreissäge (Conrad Apparatebau) und Politur der Oberfläche (Metkon Instruments) wurde die Farbstoffpenetration entlang des Füllungsrandes mit einer digitalen Fotokamera (Canon EOS 400d, Canon Deutschland GmbH, Krefeld, Deutschland) auf einem Foto-Reproduktionsstand (Coplizer eVision exe.cutive, Kaiser Fototechnik GmbH und Co. KG, Buchen, Deutschland) dokumentiert (Abb. 10). Die Tiefe der Farbstoffpenetration wurde mit einem Scoringsystem bewertet (Tabelle 3, Abb. 10).

Beide approximalen Stufen eines jeden Präparates wurden ermittelt, so dass für jede Gruppe 16 Werte in die Auswertung einbezogen werden konnten. Die Ergebnisse wurden als Frequenzen des Auftretens der unterschiedlichen Scores grafisch dargestellt. Die beobachteten Scores in den Gruppen wurden mit dem Mann-Whitney-U-Test auf Unterschiede geprüft. Der Vergleich wurde jeweils auf die Gruppe 2 bezogen. Werte $p < 0,05$ wurden als statistisch signifikant bewertet.

Tabelle 3: Scoringsystem zur Bewertung der Farbstoffpenetration an geteilten Zähnen entlang des Füllungsrandes am Querschnittspräparat.

Score	Beschreibung
0	keine Farbstoffpenetration
1	Farbstoffpenetration auf den im Schmelz liegenden Füllungsrand begrenzt
2	Farbstoffpenetration bis zur Hälfte der Breite der gingivalen Stufe
3	Farbstoffpenetration bis zur axio-pulpalen Wand
4	Farbstoffpenetration entlang der axio-pulpalen Wand

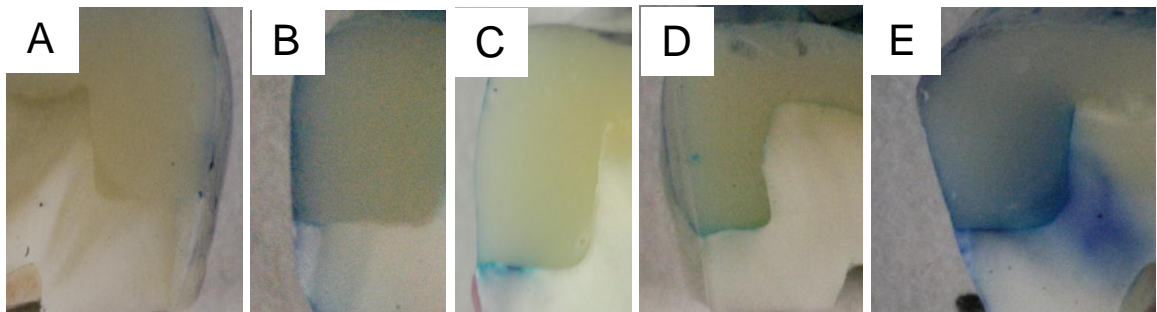


Abbildung 10: Fotografische Darstellung der Farbstoffpenetration in die Zahn-Komposit-Interaktionszone. A: Score 0, B: Score 1, C: Score 2, D: Score 3, E: Score 4.

3.2.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Analyse (REM)

Für die rasterelektronenmikroskopische Analyse wurde jeweils eine Probenhälfte genutzt (siehe Probenvorbereitung Abschnitt 3.2.4.1). Die Proben wurden für 2 Stunden in Glutaraldehyd (2,5 % in PBS) fixiert. Zur vollständigen Entfernung des Glutaraldehyds wurden die Proben danach 5 mal für 10 min mit PBS (Phosphat buffered saline; PAA Laboratories, Pasching, Österreich) gespült. Im Anschluss folgte die Entwässerung der Proben in einer aufsteigenden Ethanolreihe (50 – 90 % je 10 min; 96 % 2 x 10 min) und ihre Trocknung mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS, Acros Organics, USA). Das HMDS wurde bei

Raumtemperatur in einer Sicherheitswerkbank verdampft. Mittels doppelseitiger Klebefolien wurden die Proben auf REM-Probentellern (Plano, Wetzlar, Deutschland) fixiert und mit einer 2-3 nm dicken Platin-Schicht sputterbeschichtet (Sputter Coater SC 7640 mit planetarischer Probenbühne, Quorum Technologies, Newhaven, GB; Pumpe: Pfeiffer Vacuum Duo 5, Asslar, Deutschland). Für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung wurde ein XL 30 ESEM FEI 200 Rasterelektronenmikroskop (FEI Company, Eindhoven, Niederlande) genutzt. Jede Probe wurde in geeigneten Vergrößerungsstufen (500-, bis 10000fach) dargestellt: Für die Bewertung der Zahn-Komposit-Interaktionszone kamen 1000- und 2000fache Vergrößerungsstufen im Materialkontrast zur Anwendung.

Die Zahn-Komposit-Interaktionszone wurde im Dentin nach folgenden Kriterien bewertet: Erkennbarkeit der Adhäsiv-/Hybridschicht (%), Dicke der Adhäsiv-/Hybridschicht (μm), Länge der intratubulären Penetration (Tags, μm), Auftreten peritubulärer Penetration, Auftreten von Bruchzonen in der Adhäsivschicht. Es kamen für jedes Präparat 10 Aufnahmen, verteilt über die Zahn-Komposit-Interaktionszone des Kavitätenbodens zur Auswertung. Aus den Messwerten für die Dicke der Adhäsiv-/Hybridschicht und der Länge der intratubulären Penetration einer jeden Gruppe wurden Mittelwerte errechnet. Die Mittelwerte wurden mittels t-Test für unabhängige Stichproben miteinander verglichen. Alle getesteten Gruppen wurden mit Gruppe 2 verglichen (Signifikant-Niveau $p < 0,05$).

4 Ergebnisse

4.1 Vorversuche Plasmabehandlung von Dentinscheiben

4.1.1 Morphologischen Auswirkungen der Plasmabehandlung auf das Dentin

Die Plasmabehandlung polierter Dentinoberflächen zeigte morphologische Veränderungen. Während auf den polierten Oberflächen eine Schmierschicht die Dentintubuli maskierte (Abb. 11), wurden sowohl nach Phosphorsäurekonditionierung als auch nach Plasmabehandlung die Eingänge der Dentintubuli dargestellt (Abb. 12 a, b). Die Kombination von Phosphorsäurekonditionierung und Plasmabehandlung resultierte in einer Erweiterung der Dentintubuli im Vergleich zur alleinigen Konditionierung mit einem der Verfahren (Abb. 12 c, d).

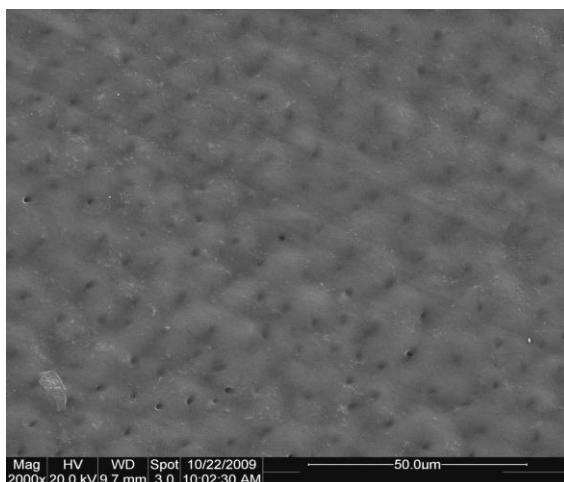


Abbildung 11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer polierten Dentinoberfläche in 2000facher Vergrößerung. Die Dentintubuli sind teilweise durch eine Schmierschicht maskiert.

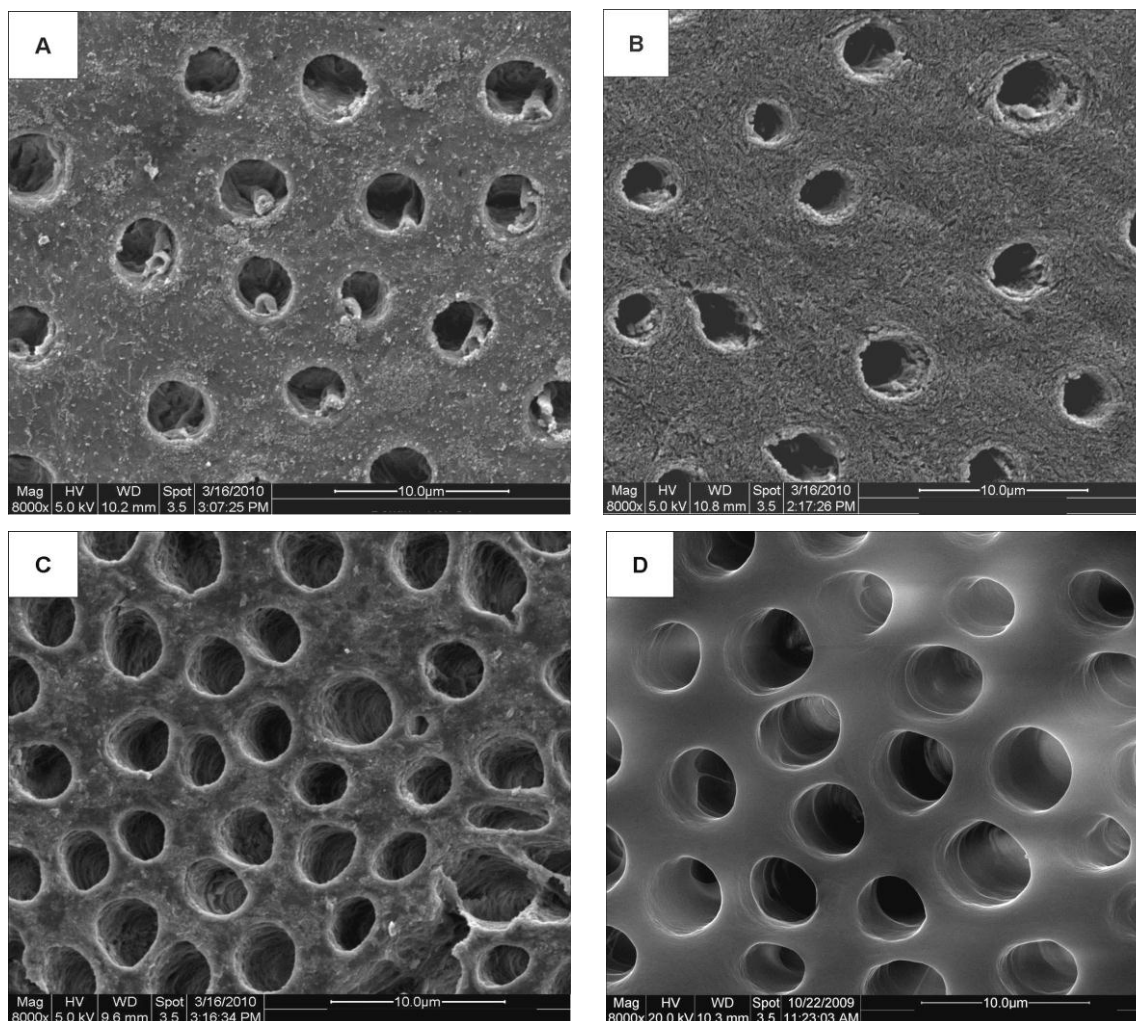


Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Dentinoberflächen, in 8000facher Vergrößerung, die mit Phosphorsäure und/oder kaltem atmosphärischem Plasma konditioniert wurden. A: Konditionierung mit 37%iger Phosphorsäure, Dentintubuli und Odontoblastenfortsätze sind erkennbar, B: Plasmabehandlung, Dentintubuli und wenige Odontoblastenfortsätze, C: Plasmabehandlung und Konditionierung mit 37%iger Phosphorsäure, die Dentintubuli sind erweitert, die Oberfläche erscheint geglättet, D: Konditionierung mit 37%iger Phosphorsäure und nachfolgender Plasmabehandlung, die Oberfläche scheint geglättet, die Dentintubuli sind erweitert.

4.2 Initiale Untersuchungen der Zahn-Komposit-Interaktionszone

Die Voruntersuchung der Dentin-Komposit-Interaktionszone nach Konditionierung der Dentinsscheibe mit Phosphorsäure und/oder Plasmabehandlung und nachfolgender Anwendung des Adhäsivsystems und des Komposits ließ erkennen, dass nach alleiniger Phosphorsäurekonditionierung eine Adhäsiv-/Hybridschicht präsent ist (Abb. 13 a). Nach alleiniger Plasmabehandlung erscheint die Hybridschicht in ihrer Dicke reduziert (Abb. 13 b). Nach der Anwendung von

Phosphorsäure in Kombination mit der Plasmabehandlung erschien die Hybridschicht verstärkt ausgeprägt (Abb. 13 c, d).

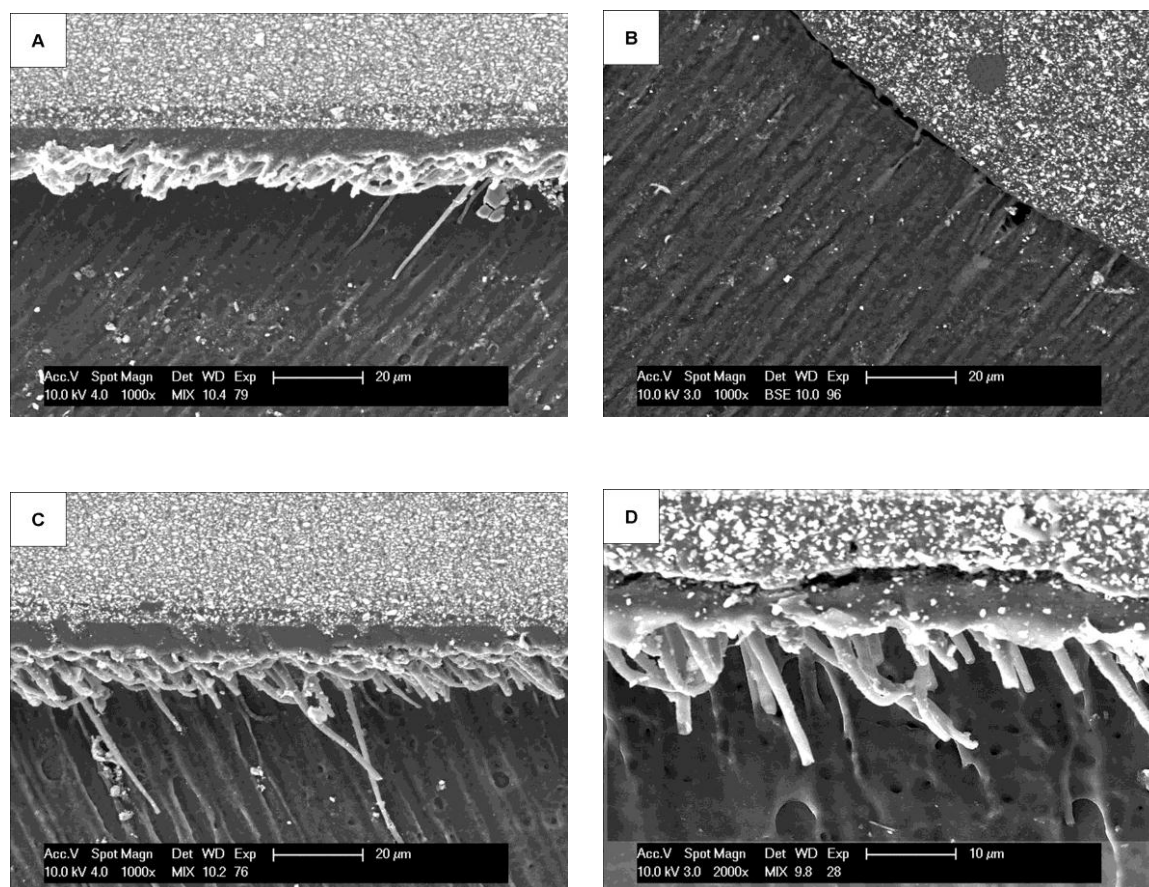


Abbildung 13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Dentin-Komposit-Interaktionszonen in 1000 - 2000facher Vergrößerung. Die Dentinflächen wurden vor der Füllungsapplikation mit Phosphorsäure und/oder kaltem atmosphärischem Plasma konditioniert. A: Konditionierung mit 37%iger Phosphorsäure, Hybridschicht und kurze Tags sind erkennbar, B: Plasmabehandlung, die Hybridschicht erscheint dünner im Vergleich zu Abbildung A, wenige lange Tags sind vorhanden, C: Plasmabehandlung und Konditionierung mit 37%iger Phosphorsäure, eine Hybridschicht mit zahlreichen Tags ist erkennbar, D: Konditionierung mit 37%iger Phosphorsäure und nachfolgende Plasmabehandlung, Hybridschicht und Tags vergleichbar zu Abbildung C.

4.3 Einfluss der Plasmabehandlung auf die Zahn-Komposit-Interaktionszone

4.3.1 Farbstoffpenetration

Keine der Untersuchungsgruppen wies im Farbstoffpenetrationstest ausschließlich Score 0 auf (Tab. 4). Die höchsten Anteile farbstofffreier Zahn-Komposit-Interaktionszonen traten in den Gruppen 1 und 6 auf. Plasmabehandlung mit der 3 W Leistungsstufe nach Phosphorsäurekonditionierung (Gruppe 3) und alleinige

Plasmabehandlung (Gruppe 5) wiesen stärkere Farbstoffpenetration auf. Die maximalen Farbstoffpenetrationsscores wurden am häufigsten in den Gruppen 3 und 5 nachgewiesen. Der statistische Ergebnisvergleich ergab für die Gruppen 3 und 5 signifikant höhere Farbstoffpenetration im Vergleich zur Gruppe 2 ($p \leq 0,001$). Der Vergleich der Werte aus Gruppe 2 und Gruppe 6 wies eine statistische Tendenz zu geringerer Farbstoffpenetration auf ($p = 0,1$), wohingegen die Vergleiche zwischen den Gruppen 2 und 1 ($p = 0,36$) und 2 und 4 ($p = 0,96$) keine signifikanten Unterschiede anzeigten. Die tabellarischen Aufstellungen der Ergebnisse der einzelnen Proben sind im Anhang angefügt.

Tabelle 4: Anteil der Interaktionszonen der approximalen Füllungsråder ohne Farbstoffpenetration (Score 0).

	Gruppe	Anteil von Proben ohne Farbstoffpenetration
1	Ä-F	75 %
2	Ä-F-TB	44 %
3	Ä-P3-F-TB	13 %
4	P3-Ä-F-TB	44 %
5	P3-F-TB	6 %
6	Ä-P1.5-F-TB	81 %

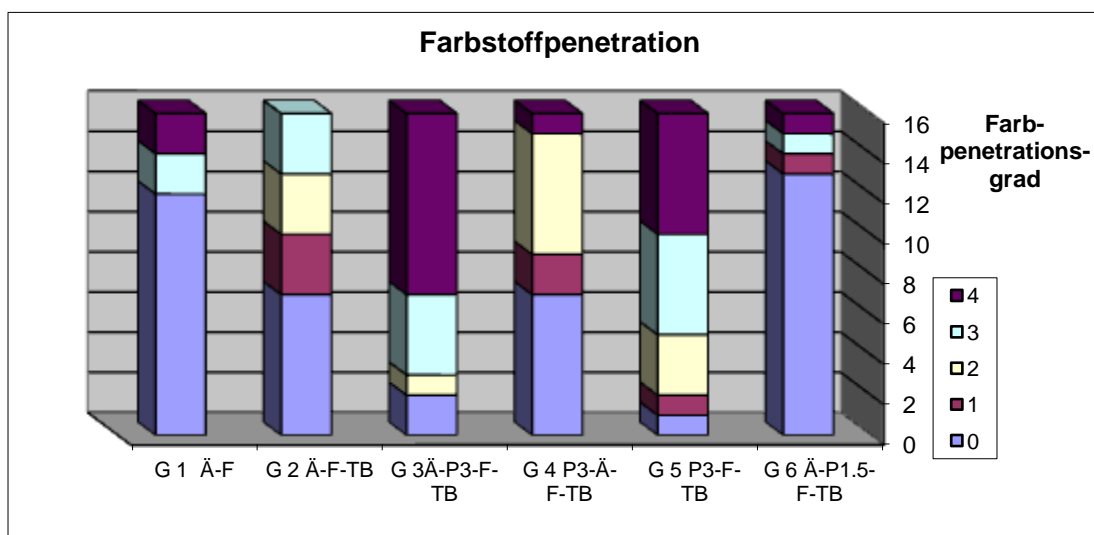
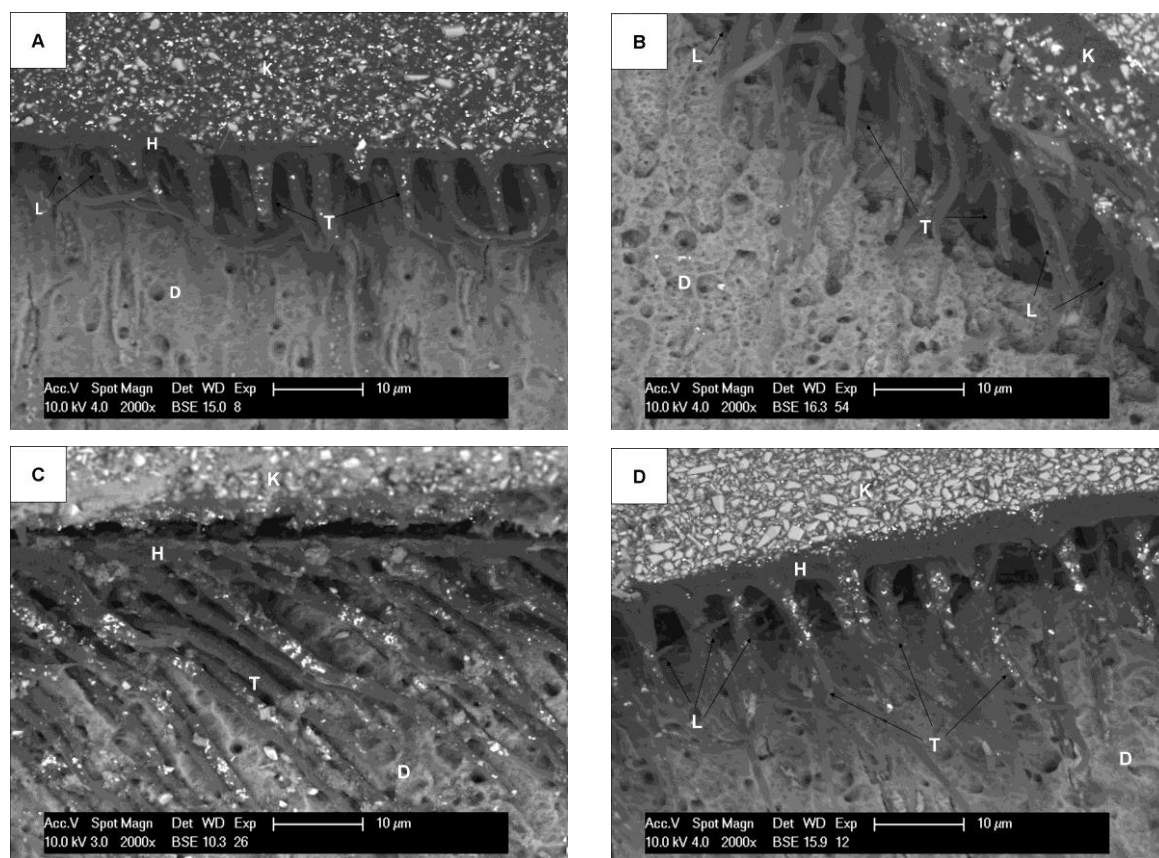


Abbildung 14: Grafische Darstellung der Frequenzen der Scores der Farbstoffpenetration in die approximalen Zahn-Komposit-Interaktionszonen.

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopische Analyse

4.3.2.1 Bildliche Darstellung der Untersuchungsergebnisse

In allen untersuchten Objekten, unabhängig von der thermo-mechanischen Belastung und von der Form der Oberflächenkonditionierung, konnten die Strukturen von Dentin, Interaktionszone und Komposit dargestellt werden. Im Vergleich zu den ausschließlich mit Phosphorsäure konditionierten Oberflächen (Gruppen 1 und 2) erschienen die Interaktionszonen bei den 3 Gruppen, die zusätzlich mit Plasma behandelt wurden (Gruppen 3, 4 und 6), verbreitert und die intratubuläre Adhäsivpenetration war verstärkt. Objekte, die mit Plasma, jedoch nicht mit Phosphorsäure konditioniert wurden, zeigten zwar längere intratubuläre Adhäsivzapfen, ihre Anzahl war jedoch reduziert, sie waren schmaler und auch die Adhäsivschichtdicke erschien geringer. Repräsentative rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sind als Abbildungen 15 a – f dargestellt. Weitere Abbildungen sind im Anhang angefügt.



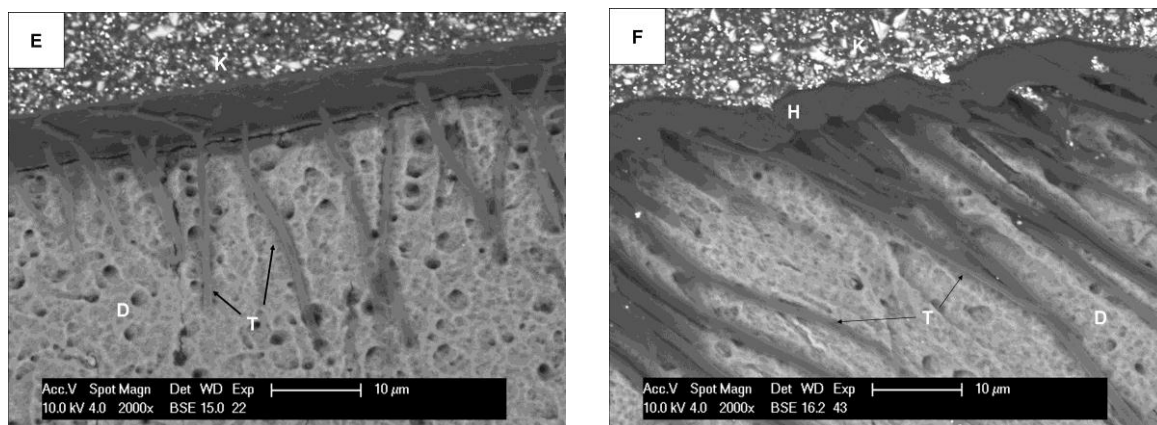


Abbildung 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Dentin-Komposit-Interaktionszonen in 2000facher Vergrößerung. Beschriftung: K: Komposit, H: Hybridschicht, T: Tags, L: seitliche Tag-Verzweigungen, D: Dentin. Die Kavitäten wurden vor der Füllungsapplikation mit Phosphorsäure und/oder kaltem atmosphärischem Plasma konditioniert. A (Gruppe 1): Konditionierung mit 37%iger Phosphorsäure, B (Gruppe 2): Konditionierung mit 37%iger und thermomechanische Wechselbelastung, C (Gruppe 3): Konditionierung mit 37%iger Phosphorsäure und Plasmabehandlung 3 W Eingangsleistung, D (Gruppe 4): Plasmabehandlung 3 W Eingangsleistung und Konditionierung mit 37%iger Phosphorsäure, E (Gruppe 5): Plasmabehandlung 3 W Eingangsleistung, F (Gruppe 6): Konditionierung mit 37%iger Phosphorsäure und nachfolgende Plasmabehandlung 1,5 W Eingangsleistung.

4.3.2.2 Hybridschichtdicke und Hybridschichtausbildung

In allen Untersuchungsobjekten konnte die Hybridschicht nachgewiesen werden. Die thermo-mechanische Wechselbelastung führte zu einer Schwächung der Zahn-Komposit-Interaktionszone. Während in der Gruppe 1 (Kontrollgruppe ohne Belastung) nur ein geringer Anteil Spaltformationen im rasterelektronenmikroskopischen Abbild detektiert wurden, traten diese Spaltformationen in allen belasteten Gruppen regelmäßig auf. Die mittlere Hybridschichtdicke wies signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Gruppen auf. Die kombinierte Konditionierung der Kavitäten mit Phosphorsäure und Plasma führte unabhängig von der Reihenfolge zu einer dickeren Hybridschicht (Gruppe 2 vs. 3, 4, 6: $p = 0,001$; $0,001$; $0,006$ respektive). Die alleinige Konditionierung mit Plasma verringerte die Hybridschichtdicke nicht signifikant. Die thermomechanische Wechselbelastung hatte keinen Einfluss auf die Dicke der Hybridschicht (Vergleich Gruppe 1 und 2, $p = 0,56$). Die Werte für die einzelnen Kavitäten sind tabellarisch im Anhang dargestellt (Tabelle 5).

Tabelle 5: Mittlere Hybridschichtdicken für die 6 untersuchten Gruppen, angegeben in μm .

	Gruppe	Vorhandensein einer Hybridschicht	Bruchzonen in Hybridschicht	mittlere Hybridschichtdicke
1	Ä-F	100 %	12,5 %	2,66 μm
2	Ä-F-TB	100 %	87,5 %	2,41 μm
3	Ä-P3-F-TB	100 %	75 %	3,1 μm^*
4	P3-Ä-F-TB	100 %	87,5 %	3,11 μm^*
5	P3-F-TB	100 %	87,5 %	1,83 μm
6	Ä-P1.5-F-TB	100 %	75 %	3,94 μm^*

* statistisch signifikanter Unterschied im Vergleich zu Gruppe 2

4.3.2.3 Intratubuläre und peritubuläre Adhäsivpenetration

Die intratubuläre und peritubuläre Adhäsivpenetration, ausgedrückt durch die Länge der Adhäsivzapfen (Tags) in den Dentintubuli und ihre Verzweigung, wurde durch die Plasmaanwendung beeinflusst. In den Gruppen, die Phosphorsäurekonditionierung und Plasmabehandlung unterzogen wurden, waren signifikant längere mittlere Taglängen zu verzeichnen (Gruppe 2 vs. 3, 4, 6: $p = 0,002$; $0,002$; $0,001$ respektive). Auch nahm das anteilige Auftreten der lateralen Adhäsivpenetration zu (Tabelle 6). Die alleinige Anwendung der Plasmabehandlung verkürzte die Adhäsivtags tendenziell (Gruppe 2 vs. 5: $p = 0,08$). Die thermo-mechanische Alterung hatte keinen Einfluss auf das Auftreten und die Länge intratubulärer Adhäsivtags ($p = 0,21$). Einzelwerte sind im Anhang dargestellt.

Tabelle 6: Mittlere Längen der Adhäsivzapfen (Tags) in den Dentintubuli, angegeben in μm .

	Gruppe	Mittlere intratubuläre Adhäsivpenetration	Auftreten von lateralen Verzweigungen der Tags
1	Ä-F	36,16 μm	37,5 %
2	Ä-F-TB	31,73 μm	37,5 %
3	Ä-P3-F-TB	60,27 μm^*	87,5 %
4	P3-Ä-F-TB	55,83 μm^*	75 %
5	P3-F-TB	25,21 μm	25 %
6	Ä-P1.5-F-TB	74,44 μm^*	87,5 %

* statistisch signifikanter Unterschied im Vergleich zu Gruppe 2

5 Diskussion

5.1 Allgemeines

Die Zielstellung dieser *In-vitro*-Studie war die Beantwortung von Fragestellungen nach einem Einfluss der Behandlung von Zahnhartsubstanzen mit kaltem atmosphärischem Plasma. Es sollte untersucht werden, ob die Plasmabehandlung zu morphologischen Veränderungen der Dentinoberfläche führt, daraus resultierend eine Modifikation der Zahn-Komposit-Interaktionszone erfolgt und schließlich auch Einfluss auf die Randqualität von Kompositfüllungen ausgeübt wird. Dass Plasmabehandlung einen Effekt auf das Dentin und die Kompositadhäsion besitzt, wurde von der Arbeitsgruppe um Ritts im Jahre 2010 beschrieben. Die Untersuchungen wurden jedoch an der Dentinscheibe und nicht an der Kavität vorgenommen und beinhalteten neben der Untersuchung der Dentinoberfläche mit Infrarotspektroskopie zwar Abzugsversuche, jedoch keine morphologische Analyse der Zahn-Komposit-Interaktionszone. Um Schlussfolgerungen für die zahnmedizinische Praxis ziehen zu können, wurde für die hier vorgestellte Untersuchung ein Kavitäten- und Füllungsmodell basierend auf extrahierten Zähnen genutzt (Hasshoff et al. 2004). Die im Rahmen der Untersuchung angefertigten Kompositfüllungen wurden einer thermo-mechanischen Belastung unterzogen, um die Bedeutung möglicher morphologischer Veränderungen der Zahn-Komposit-Interaktionszone durch Plasmabehandlung für die zahnmedizinische Klinik abschätzen zu können (Roulet 1987, Amaral et al. 2007, Hannig und Bott 2000).

Die verwendete Methodik wurde darauf ausgerichtet, mögliche Veränderungen zwischen Kontrollgruppen und Testgruppen herauszuarbeiten. Deshalb wurden die Belastungsparameter so gewählt, dass für die thermo-mechanisch belastete Kontrollgruppe erste Schäden im Füllungsrandbereich deutlich wurden. Eine Stabilisierung der Zahn-Komposit-Interaktionszone durch Plasmabehandlung musste bei dieser Versuchsanordnung zu einer Verringerung der Defekte in der Interaktionszone führen, bzw. eine Verschlechterung hätte ein deutlicheres Füllungsversagen zur Folge. Schlussendlich wurden für die Plasmabehandlung der präparierten Kavitäten Parameter ausgewählt, die in die zahnmedizinische Praxis übertragbar sind. So wurde die Temperatur auf Werte um 40 °C eingestellt, für einen Parameter wurde die Temperatur auf 32 °C justiert. Auch die

Behandlungsdauer wurde mit 1,8 s/mm² für eine adjunktive Methode der Kavitätenbehandlung angemessen gewählt. Typische Kavitätengrößen liegen zwischen 1 mm² bis zu etwa 30 mm², und erreichen damit Behandlungszeiten von wenigen Sekunden bis zu einer Minute. Modifikationen an der Plasmaquelle, die Breite und Länge des Plasmajets beeinflussen, können die Behandlungszeit jedoch weiter verkürzen (Ritts et al. 2010).

Je nach Leistung des Plasmajets und Reihenfolge der Plasmabehandlung von Dentinoberflächen im Zusammenhang mit der Phosphorsäurekonditionierung kam es zu Veränderungen der Zahn-Komposit-Interaktionszone. Diese Ergebnisse sollen im Einzelnen in den folgenden Abschnitten diskutiert werden.

5.2 Ergebnisse und kritische Würdigung der verwendeten Methoden

5.2.1 Vorversuche

Im Rahmen der Voruntersuchungen konnte klar herausgearbeitet werden, dass die Plasmabehandlung von Dentinoberflächen einen Einfluss auf das Dentin selbst und dadurch mittelbar oder auch unmittelbar auf die Ausbildung der Zahn-Komposit-Interaktionszone hat. Durch Plasmabehandlung war es möglich, die präparationsbedingte Schmierschicht auf dem Dentin deutlich zu reduzieren. Im Vergleich mit der alleinigen Phosphorsäurekonditionierung erreichte diese Behandlung nicht dasselbe Ausmaß. Jedoch hatte die Plasmabehandlung einen Effekt zusätzlich zur Phosphorsäurekonditionierung. Die Dentintubuli erschienen stärker erweitert und die Oberfläche homogener. Die Zahn-Komposit-Interaktionszone war im rasterelektronenmikroskopischen Präparat verstärkt. Unbeantwortet bleiben musste zu diesem Zeitpunkt die Frage, ob sich diese Veränderungen auch auf Füllungen in der Kavitätensituation auswirken und ob die Veränderungen leistungsabhängig sind. Dies wurde im Laufe der Arbeit weitergehend geklärt.

Für die Untersuchungen wurde ein Mehrschritt-Adhäsivsystem (Typ 1a: „etch-and-rinse“) genutzt. Diese Systeme erreichen dann optimale Ergebnisse, wenn die Schmierschicht entfernt wird und das periphere Dentin demineralisiert ist (Pashley et al. 2011). Das Adhäsiv ist dann in der Lage, in das Kollagennetzwerk einzudringen und eine Verankerung zu bewirken. Die Frage, ob Modifikationen der

Schmierschicht durch Plasmabehandlung einen Einfluss auf die Zahn-Komposit-Interaktionszone bei anderen Adhäsivtypen besitzen, war nicht Gegenstand dieser Untersuchung.

5.2.2 Kavitätenmodell und thermo-mechanische Belastung

5.2.2.1 Studiendesign und Probenauswahl

Für den Hauptteil der vorgestellten Untersuchung wurde ein *In-vitro*-Modell gewählt. Es liegen noch keine Ergebnisse aus *In-vivo*-Plasma-Anwendungen für die Füllungstherapie vor. Ein *In-vitro*-Modell minimiert mögliche Risiken für den Patienten. Es ist unabhängig von Faktoren, die durch den Patienten bestimmt werden wie z. B. variierende Mundhygiene, eingeschränkte Mundöffnung, Ernährungsgewohnheiten und Kaudruck. *In-vitro*-Studien machen die Interaktionszone zwischen Füllung und Zahn einer Untersuchung erst zugänglich, da die Zähne hierfür histologisch aufgearbeitet werden müssen. Eine intentionelle Extraktion von Zähnen wäre für diese Form der Untersuchung nicht angemessen. (Perdigao und Lopes 1999b).

Für die *In-vitro*-Bewertung der Zahn-Komposit-Interaktionszone wurde nachgewiesen, dass extrahierte, kariesfreie Molaren für solche Untersuchungen geeignet und die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Versuchsanordnung auch vergleichbar sind (Perdigao et al. 1996, Pilo und Ben-Amar 1999, Spencer und Swafford 1999, Schneider et al. 2000). Die Lagerung der Zähne nach der Extraktion kann in Thymol erfolgen, die Zähne sollten möglichst bald nach der Extraktion verwendet werden (Blunk 1990, Zheng et al. 2005). Die in der vorliegenden Untersuchung genutzten Molaren wurden in einem Zeitraum von einem bis drei Monaten nach der Extraktion verwendet. Sie wurden in Thymol gelagert und vor Verwendung für 2 Tage in Wasser aufbewahrt, um das Thymol bereits vor Versuchsbeginn zu verdünnen. Da während der Extraktion Verletzungen des Schmelzes auftreten können, wurden die Zähne daraufhin geprüft und nur solche Zähne verwendet, die in der auflichtmikroskopischen Analyse keine Beschädigungen aufwiesen. Bei der Ergebnisbewertung muss berücksichtigt werden, dass die Adhäsion von Haftvermittlern auf gesundem Dentin höher ist als auf kariös verändertem Dentin (Yoshiyama et al. 2003, Doi et

al. 2004). Da die initialen Untersuchungen zur Plasmaanwendung prinzipieller Natur waren und eine mögliche Desinfektion des Dentins nicht im Vordergrund stand, konnte der Faktor „Karies“ bei dieser Studie außer Acht gelassen werden. Gleichwohl ist der Einfluss einer Plasmabehandlung von kariösem Dentin von prinzipiellem Interesse und sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

5.2.2.2 Kavitätenform und adhäsive Füllungstechnik

Die in der vorliegenden Untersuchung verwendete Kavitätenform entsprach einer großen mehrflächigen Defektsituation, wie sie in der zahnmedizinischen Praxis häufig vorkommt. Durch die Dreidimensionalität von Kavitäten besteht ein großer Konfigurationsfaktor, da das Verhältnis ungebundener zu gebundener Oberfläche sehr ungünstig ist. Es resultiert hoher Polymerisationsstress, der den Zahn-Komposit-Verbund negativ beeinflusst, eine Situation, wie sie auch in der zahnmedizinischen Praxis gegeben ist (Yoshikawa et al. 1999). Die Applikation großer Mengen lichthärtender Komposite in kastenähnliche Kavitäten führt zur Maximierung der Konkurrenz zwischen Polymerisationsschrumpfung und Komposit-Dentin-Verbund (Davidson et al. 1984, Davidson und De Gee 1984, Feilzer et al. 1987, 1988, 1990, Daviller 2000). Um dies zu kontrollieren, wurden die Möglichkeiten zur Verminderung des Polymerisationsschrumpfungsstress mit der Anwendung der Inkrementschichttechnik ausgeschöpft (Feilzer et al. 1987, Bouschlicher et al. 1997). Mit diesem Vorgehen können auch in tiefen Kavitäten hohe Haftfestigkeitswerte erreicht werden (Nikolaenko et al. 2004).

Da es sich um initiale Untersuchungen zum Einfluss einer Plasmabehandlung handelte, wurde die Präparationsgrenze bewusst in beiden Approximalräumen im Schmelzbereich belassen und nicht auf das Dentin ausgedehnt. Ein Grund war, dass der verwendete Adhäsivtyp für die optimale Schmelzanbindung optimiert ist (Pashley et al. 2011). So konnte außerdem die Anzahl der für die Farbpenetrationstests zur Verfügung stehenden gingivalen Stufen von 8 auf 16 erhöht werden. Eine Ausweitung der Präparationsgrenze auf das Dentin hätte bei dem gewählten Versuchsdesign der Belastung der Kontrollgruppe bis zur Schädigung des okklusalen Füllungsanteils, der schmelzbegrenzt ist, wahrscheinlich keine zusätzliche Information geboten, da der Dentinrand im Vergleich zur Schmelzbegrenzung häufiger Defekte aufweist. Die Gefahr der

internen Zerstörung der Interaktionszone und damit der Verlust von Untersuchungsobjekten für die Auswertung wurden als zu hoch eingeschätzt. Die Abmessungen der Kavitäten mit 3 mm okklusaler Breite, 2 mm okklusaler Tiefe, 4 mm bis 5 mm Breite des approximalen Kastens in bucco-lingualer Richtung und 1,5 mm Tiefe der zervikalen Stufe lagen im Bereich der in anderen Studien präparierten Kavitäten (Bala et al. 2003, Poskus et al. 2004).

Adhäsivsystem und Komposit wurden streng entsprechend der Herstellervorschriften angewendet. Zur Applikation der Komposit wurde die Inkrementschichttechnik verwendet. Dies entspricht einem hohen klinischen Standard. Die erste Kompositschicht wies eine Stärke von 1 mm am tiefsten Punkt des approximalen Kastens der Kavität auf, wo die gebundene Oberfläche im Verhältnis zur ungebundenen Oberfläche (Konfigurationsfaktor, C-Faktor) sehr groß ist. Um den Konfigurationsfaktor möglichst klein zu halten, wurden alle weiteren Inkremente dann keilförmig in die Kavität appliziert (Davidson, De Gee und Feilzer 1984, Feilzer et al. 1987). Zur vollständigen Durchhärtung der Füllungsmaterialien während der Lichtpolymerisation wurde dabei eine Schichtstärke von 2 mm bei der Applikation der Inkremente nicht überschritten um die stets auftretenden Schrumpfungsspannungen zu reduzieren (Attin und Buchalla 1998).

5.2.2.3 Thermische Belastung und Kausimulation

Temperaturwechselbelastung (Thermocycling) und Druckbelastung (Kausimulation) bei Wasserlagerung gehören zu den Routineverfahren bei *In-vitro*-Studien zur Simulation von Belastungen in der Mundhöhle (Amaral et al. 2007). Diese Verfahren stellen einen guten Kompromiss zwischen den komplexen Bedingungen der Mundhöhle und einfacher Realisierbarkeit dar (Amaral et al. 2007). Die thermische Belastung wurde in dieser Studie durch wechselnde Temperatur von 5 °C und 55 °C realisiert und wird ebenfalls für solche Untersuchungen häufig verwendet (Hannig und Bott 2000). Dies simuliert *in vitro* in ausreichendem Maße die erheblichen intraoralen Temperaturschwingungen, denen Füllungen *in vivo* ausgesetzt sind (Roulet 1987). Aufgrund des unterschiedlichen Ausdehnungsverhaltens von Komposit, Schmelz und Dentin übt die thermische Belastung während des Thermocyclings eine mechanische

Belastung auf die Zahn-Komposit-Interaktionszone aus (Jones et al. 1979) und wirkt sich daher negativ auf die Randschlussqualität aus (Momoi et al. 1990, Lambrechts et al. 1991). Die Interaktionszone stellte in der vorgelegten Untersuchung wiederum die Zielgröße für die Plasmabehandlung dar.

In der vorliegenden Studie wurden 3000 Zyklen der thermischen Wechselbelastung bei Temperaturen von 5°C und 55°C sowie einer Verweildauer von jeweils 60 Sekunden verwendet. Zyklenzahl und Verweildauer der Proben in den jeweiligen Temperaturbädern wurden als geeignet beschrieben (Lösche 1991, Rossomando und Wendt 1995). Kürzere Verweilzeiten und Zyklenzahlen zwischen 250 und 1000 zeigen keinen signifikanten Einfluss auf das Auftreten von Spalten in der Interaktionszone (Mandars et al. 1991, Retief et al. 1998). Die Temperaturwechselbelastung führt stets zu einer Beeinträchtigung der Randschlussqualität durch Ausbildung von Mikroleakage (Miyazaki et al. 1998, Miyazaki et al. 2000).

Zusätzlich zur thermischen Wechselbelastung wurden die Proben einer okklusalen Belastung in einem Kausimulator unterzogen (Hannig et al. 1991, Weinle 1993). Dies stellt ebenfalls eine anerkannte Methode zur Simulation der klinischen Belastung von Seitenzahnrestorationen im Labor dar (Frankenberger 2002). Die gewählte Belastung der Proben mit 50 N stellt eine ausreichende Prüfung des adhäsiven Verbundes dar, wenn man von einer physiologischen Kaukraft von 20 bis 40 N ausgeht (Eichner 1963, Glockner et al. 1998). Die Kausimulation führt zur Belastung des adhäsiven Verbundes von Füllung und Zahnhartsubstanz und bei Versagen der Interaktion zur Spaltbildung. Bei geeigneter Parameterwahl ist es so möglich, Unterschiede in der Stressaufnahmefähigkeit der Interaktionszonen verschiedener Materialien herauszuarbeiten (Davidson 1993, Bott und Hannig 1995, Da Cunha Mello et al. 1997, Hannig et al. 1999a, Hannig und Bott 2000). Die in dieser Studie verwendete okklusale mechanische Belastung auf die im Farbstoffpenetrationstest untersuchten gingivalen Stufen dürfte jedoch limitiert sein. Gleichwohl konnten Unterschiede zwischen den Gruppen festgestellt werden.

5.2.3 Ergebnisse der Farbstoffpenetration

In der Untersuchung des Einflusses der Plasmabehandlung auf die Zahn-Komposit-Interaktionszone konnte festgestellt werden, dass diese Behandlung

einen Einfluss auf die Farbstoffpenetration und damit auf den Randschluss der Füllung im Bereich der gingivalen Stufe ausübt. So wurde bei geringer elektrischer Eingangsleistung von 1,5 W in Kombination mit Phosphorsäureätzung im Vergleich zur Kontrollgruppe eine Verringerung der Farbstoffpenetration festgestellt. Im Gegensatz dazu stieg die Farbstoffpenetration bei Gruppen, bei denen die höhere Eingangsleistung von 3 W angewendet wurde, im Vergleich zur Kontrollgruppe, signifikant an. Dieses Ergebnis, dass eine zu starke Plasmaeinwirkung die Interaktionszone ungünstig beeinflussen kann, bestätigt die Resultate der Studie von Ritts und Mitarbeitern (2010), die ebenfalls ein solches Phänomen herausarbeiteten. Da kaltes Plasma bei hoher Leistung zum einen freiliegendes Kollagen zerstören kann und zum anderen Plasma einen Ätzprozess darstellt, wird dieser Effekt einer Überätzung der Dentinoberfläche zugeschrieben. Mit Hilfe der Farbstoffpenetration in die Interaktionszone von Zahn und Kompositfüllung ist es möglich, Spaltformationen sowie Stofftransport durch Diffusion in Mikro- und Nanoleakage darzustellen (Taylor 1992, Taylor 1993, Dietschi und Herzfeld 1998, Hannig und Fu 2001, Haller und Schuster 2000, Schmalz et al. 2007). Dieses Vorgehen hat eine Berechtigung, da gezeigt werden konnte, dass eine Herstellung absolut randspaltfreier Kompositrestaurationen nicht möglich ist (Hannig und Friedrichs 2001a). Die Methodik der thermo-mechanischen Wechselbelastung besitzt jedoch Limitationen. Im Vergleich zur *In-vivo*-Situation ist der nach peripher gerichtete Dentinliquorstrom nicht darstellbar. Dieser Flüssigkeitsstrom würde Imperfektionen der Interaktionszone maskieren. Gleichzeitig können nur Bereiche angefärbt werden, die ein Eindringen des Farbstoffes Methylenblau gestatten. Limitationen können hier durch sauren pH-Wert, polare Molekülladungen in Dentin und Adhäsiv sowie geringe Porengröße (Nanoleakage) entstehen (Frankenberge 2001, Lambrechts et al. 2001). Es wird diskutiert, dass sich der Farbstoff innerhalb der Hybridschicht oder in einer leicht demineralisierten Zone unterhalb der Hybridschicht verteilen könnte (Sano et al. 1995). Ebenso wurde beobachtet, dass sich der Farbstoff innerhalb der Interaktionszone befinden kann (Dietschi und Herzfeld 1998). Die wichtigste Einschränkung für die Methylenblaufärbung besteht jedoch darin, dass nur fehlerhafte Bereiche dargestellt werden können, die eine Verbindung zur peripheren Oberfläche besitzen. Eine perfekt ausgebildete Schmelz-Komposit-Interaktionszone würde als Diffusionsbarriere wirken und Spaltformationen sowie

diffundierbare Bereiche der Darstellung entziehen. So lassen sich z.B. auch Ergebnisse von Scherkraftversuchen nicht vollständig mit Resultaten der Farbstoffpenetrationsanalyse in Einklang bringen und auch Ergebnisse der Außenrandanalyse müssen nicht mit Resultaten für die interne Adaptation übereinstimmen (Hannig und Femerling 1998, Diez 2003, Atash und Van den Abbee 2005). In der vorliegenden Studie wurden jedoch die Füllungen einer thermo-mechanischen Wechselbelastung ausgesetzt. Diese Belastung resultiert stets in eine Verschlechterung der Randschlussqualität durch sich ausbildende Mikroleakage (Miyazaki et al. 1998, Miyazaki et al. 2000). Die Wechselbelastung wurde beendet, als erste Schäden an der okklusalen Interaktionszone der Füllungen der Kontrollgruppe im Auflichtmikroskop sichtbar wurden. In einer anderen Studie wurde nachgewiesen, dass Adhäsive bis zu einer gewissen Belastungsgrenze eine akzeptable Randqualität aufweisen können, die dann bei weiterer Belastung aber deutlich nachlässt (Wattanawongpitak et al. 2007). Somit wurde eine experimentelle Situation geschaffen, die auf die Aufdeckung von Unterschieden zwischen den zusätzlich mit kaltem Plasma behandelten Objekten im Vergleich zu den Kontrollen ausgerichtet war. Mögliche Einflüsse durch den pH-Wert sollten durch die Wasserlagerung während der thermo-mechanischen Belastung, die einen Zeitraum von ca. 7,5 Tagen umfasste, limitiert sein (Hannig und Friedrichs 2001a).

5.2.4 Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Analyse

5.2.4.1 Spaltformation

In allen Präparaten waren die Bestandteile der Zahn-Komposit-Interaktionszone deutlich zu erkennen. Die Plasmabehandlung führte nicht zu einem Verlust von Bestandteilen der Interaktionszone. Die thermo-mechanische Wechselbelastung schwächte erwartungsgemäß die Adhäsivschicht (Rossomando und Wendt 1995). Diese Schwächung wurde im rasterelektronenmikroskopischen Präparat an vermehrter Spaltbildung innerhalb der Zahn-Komposit-Interaktionszone deutlich. Neben der Möglichkeit des Entstehens von Spalten während der Verarbeitung von Adhäsiv und Komposit vor allem durch die Polymerisationsschrumpfung, kommt es auch bei der Probenaufarbeitung (Sägevorgang, Trocknung) und der rasterelektronenmikroskopischen Analyse zu Belastungen der Interaktionszone,

die in Spaltausbildung resultieren können. Insbesondere das Vakuum und der Elektronenbeschuss während der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung spielen hier eine Rolle. Die Ausbildung dieser Artefakte erfolgt unkontrolliert. Es lässt sich jedoch durchaus die Schlussfolgerung treffen, dass fehlende Artefakte im einen und vorhandene Artefakte im anderen Fall Unterschiede in der Stabilität der Interaktionszone beschreiben. In der vorliegenden Studie waren in allen thermomechanisch belasteten Gruppen vermehrt Spaltbildungen in der Interaktionszone festzustellen. Die unbelasteten Füllungen zeigten dieses Phänomen jedoch nur im Ausnahmefall. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Interaktionszone durch die thermo-mechanische Belastung erheblich verschlissen wurde. Im Vergleich von belasteten Kontrollen und den mit atmosphärischem Plasma behandelten Kavitäten konnte hier kein Unterschied festgestellt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass es durch die Plasmabehandlung nicht zu einer Erhöhung der Resistenz der Zahn-Komposit-Interaktionszone gegen mechanische Einflüsse kommt, die den Unterschied zwischen belasteten und unbelasteten Proben minimiert.

5.2.4.2 Adhäsiv-/Hybridschichtdicke

Zwischen der unbelasteten Kontrollgruppe und der Gruppe der thermomechanisch belasteten Kontrollfüllungen ohne Plasmabehandlung konnten keine Unterschiede bei der Messung der Adhäsiv-/Hybridschichtdicke festgestellt werden. Die Plasmabehandlung hatte jedoch hier deutliche Auswirkungen. So nahm die Hybridschichtdicke nach alleiniger Plasmakonditionierung nicht signifikant ab. Bei Kombination von Phosphorsäurekonditionierung und Plasmabehandlung kam es hingegen in allen 3 entsprechenden Gruppen zu einer signifikanten Zunahme der Hybridschichtdicke. Sowohl Plasmabehandlung als auch Phosphorsäurekonditionierung stellen für sich Ätzprozesse dar. Bei diesen Ätzprozessen wird mineralisierte Grundsubstanz an der Dentinoberfläche und an den Dentintubulieingängen herausgelöst und es wird das Kollagengeflecht freigelegt. Dieses Kollagengeflecht steht der Penetration durch das Adhäsivsystem offen. Tiefere Demineralisation in das Dentin sollte so in größerer Hybridschichtdicke resultieren und somit auch die Dicke der gesamten Zahn-Komposit-Verbundzone erhöhen. Die höchsten Werte für die Dicke der

Hybridschicht wurden für die Phosphorsäurekonditionierung mit nachfolgender Plasmaanwendung geringer Leistungsstufe gemessen. Die Erklärung kann unter Hinzuziehung der Ergebnisse der Vorversuche gegeben werden. Die Dentinoberflächen erschienen nach Plasmabehandlung mit der höheren Leistungsstufe geglättet, obwohl die Penetrationstiefe des Adhäsiv erhöht erschien. Möglicherweise wird das Kollagengeflecht durch diese Leistungsstufe der Plasmabehandlung bei etwa 40 °C denaturiert. Bei Behandlung mit geringerer Leistung und resultierenden Temperaturen von etwa 32 °C wird das Kollagen nicht denaturiert sondern lediglich durch die Anlagerung reaktiver Sauerstoffgruppen penetrationsfähiger gemacht (Ritts et al. 2010). Da die Primersubstanz des verwendeten Adhäsivsystems eine milde Säure und somit hydrophil ist, könnte somit deren Penetrationsfähigkeit durch die erhöhte Benetzbarkeit nach Plasmabehandlung verbessert worden sein.

5.2.4.3 Intertubuläre Adhäsivpenetration

Ebenso wie bei der Hybridschichtdicke zeigten sich für die intertubuläre Adhäsivpenetration keine Unterschiede zwischen den belasteten und unbelasteten Kontrollobjekten. In der Gruppe, bei der Plasma als alleinige Oberflächenkonditionierung verwendet wurde (Gruppe 5), verkürzten sich die Adhäsivtags im Mittel und traten auch nicht in vergleichbarer Dichte auf.

Bei allen Gruppen, deren Kavitäten mit Plasma und Phosphorsäure in Kombination konditioniert wurden, waren längere intratubuläre Adhäsivtags nachweisbar. Wie in den Vorversuchen gezeigt und durch die rasterelektronenmikroskopische Auswertung nachweisbar kommt es bei Kombination beider Ätzverfahren zu einer Erweiterung der Dentintubuliöffnungen. Diese erweiterten Zugänge könnten initial mehr Adhäsivmaterial in die Dentintubuli einlassen. Zusätzlich wird der Prozess der Infiltration in die Tubuli mit Primer- und Adhäsivlösung durch die Hydrophilisierung der Dentinoberflächen befördert, mit der Folge, dass die Adhäsivtags eine größere Länge erreichen können.

6 Schlussfolgerung

Durch die Behandlung von Zahnhartsubstanzen mit kaltem atmosphärischem Plasma ist es möglich, deren morphologische und physiko-chemische Eigenschaften zu verändern. Auch die Dicke der Zahn-Komposit-Interaktionszone und die intratubuläre Adhäsivpenetration werden beeinflusst. Der Effekt war besonders ausgeprägt bei kombinierter Anwendung von Plasmabehandlung und Phosphorsäure, erreichte jedoch allein angewendet nicht das Ausmaß der Phosphorsäurekonditionierung. Aus den Ergebnissen der Vorversuche und vorliegenden Daten aus der Literatur lässt sich schließen, dass durch Plasmabehandlung einerseits eine Beseitigung der präparationsbedingten Schmierschicht erfolgt, andererseits eine Hydrophilisierung der Zahnhartsubstanzoberfläche durch Plasmabehandlung stattfindet. Die erhöhte Benetzbarkeit speziell des Dentins erleichtert hydrophilen Bestandteilen des Adhäsivsystems die Penetration in das Dentin.

Im thermo-mechanischen Belastungstest resultierte durch die Plasmabehandlung bei höherer Plasmaleistung eine Verschlechterung des Randschlussverhaltens. Dies wird auf die Denaturierung von Kollagen an der Dentinoberfläche zurückgeführt. Bei geringer Plasmaleistung wurde eine tendenzielle Verbesserung beobachtet. Es wird gefolgert, dass hier die hydrophilisierenden gegenüber den denaturierenden Eigenschaften der Plasmabehandlung im Vordergrund stehen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unterstreichen das Potenzial der Anwendung atmosphärischer Plasmen in der zahnmedizinischen Füllungstherapie. Neben der bekannten Möglichkeit der Desinfektion lässt sich bereits mit verfügbaren Adhäsivsystemen eine Verbesserung des Zahn-Komposit-Verbundes bei adjunktiver Plasmabehandlung von Dentinkavitäten nach Phosphorsäurekonditionierung *in vitro* erzielen. Weiterführende Studien müssen jedoch die Eignung der Plasmabehandlung vor allem unter Berücksichtigung des Pulpainnendrucks sowie in der *in-vivo*-Situation bestätigen.

Die Verfügbarkeit der Plasmabehandlung für die Modifikation der Zahn-Komposit-Verbundzone kann zukünftige Entwicklungen von armierten Adhäsivsystemen unterstützen, da deren Infiltrationseigenschaften durch Hydrophilisierung der Zahnhartsubstanzen verbessert werden.

7 Literaturverzeichnis

- 1- Albaladejo A, Osorio R, Toledano M, Ferrari M (2010)** Hybrid layers of etch-and-rinse versus self-etching adhesive systems. Med Oral Patol Oral Cir Bucal 1; 15: 112-118
- 2- Amaral FL B, Colucci V, Palma-Dibb RG, Corona SAM (2007)** Assessment of in vitro methods used to promote adhesive interface degradation: a critical review. J Esthet Restor Dent 19: 340-353
- 3- Atash R, Van den Abbeele A (2005)** Sealing ability and bond strength of four contemporary adhesives to enamel and to dentin. Eur J Paediatr Dent 6:185-190
- 4- Atash R, Van den Abbeele A (2005)** Bond strengths of eight contemporary adhesives to enamel and to dentine: an in vitro study on bovine primary teeth. Int J Paediatr Dent 15:264-273
- 5- Attin T, Buchalla W (1998)** Werkstoffkundliche und klinische Bewertung von Kompomeren. Dtsch Zahnärztl Z 53: 766-774
- 6- Bala O, Uctasli MB, Unlu I (2003)** The leakage of Class II cavities restored with packable resin-based composites. J Contemp Dent Pract 15: 1-11
- 7- Beer F, Buchmair A, Körpert W, Marvastian L, Wernisch J, Moritz A (2011)** Morphology of resin-dentin interfaces after Er,Cr:YSGG laser and acid etching preparation and application of different bonding systems. Lasers Med Sci. Aug 26
- 8- Blunck U, Pohl M, Dieker A (1990)** Extraktionszeitpunkt und Kavitätenlage bei der In-vitro-Prüfung von Dentinhaftvermittlern. Dtsch Zahnärztl Z 45: 639-642
- 9- Bouschlicher M R, Vargas M A, Boyer D B (1997)** Effect of composite type light intensity, configuration factor and laser polymerization on polymerization contraction forces. Am J Dent 10: 88-96

- 10- Bott B, Hannig M (1995)** Optimizing class II composite resin esthetic restorations by the use of ceramic inserts. J. Esthet Dent 7: 110-117
- 11- Bowen (1962)** Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl acrylate 64:378
- 12- Bowen (1965)** Method of preparing a monomer having phenoxy and methacrylate groups linked by hydroxy glyceryl groups. US Patent No. 3:179,623
- 13- Braga R R und Ferracane J L (2002)** Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. J Dent Res 81: 114-118
- 14- Cardoso MV, de Almeida Neves A, Mine A, Coutinho E, Van Landuyt K, De Munck J, Van Meerbeek B (2011)** Current aspects on bonding effectiveness and stability in adhesive dentistry. Aust Dent J 56: 31-44
- 15- Da Cunha Mello F S, Feilzer A J, de Gee A J, Davidson C L (1997)** Sealing ability of eight resin bonding systems in a Class II restoration after mechanical fatiguing. Dent Mater 13: 372-376
- 16- Davidson C L, de Gee A J und Feilzer A (1984)** The competition between the composite-dentin bond strength and the polymerization contraction stress. Journal of Dental Research 63: 1396-1399
- 17- Davidson C L und de Gee A J (1984)** Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites. J. Dent Res 63:146-148
- 18- Davidson C L, Abdalla A L (1993)** Effect of thermal and mechanical load cycling on the marginal integrity of class II resin composite restorations. Am J Dent 6: 39-42
- 19- Davillier B S, Aarnts M P, Feilzer A J (2000)** Development in shrinkage control of adhesive restoratives. J Esthet Dent 12: 291-299

20- De Araujo E M Jr, Fortkamp S, Baratieri L N (2009) Closure of diastema and gingival recontouring using direct adhesive restorations: a case report. J Esthet Restor Dent 21: 229-240

21- De Munck methods and results. De Munck J, Van Landuyt K, Peumans M, Poitevin A, Lambrechts P, Braem M, Van Meerbeek B (2005) A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue. J Dent Res 84:118-32

22- Dietschi D, Herzfeld D (1998) In vitro evaluation of marginal and internal adaptation of class II resin composite restorations after thermal and occlusal stressing. Eur J Oral Sci 106:1033-1042

23- Dietz D (2003) Das Randschlussverhalten von Kompositfüllungen in dentinbegrenzten Klasse-II-Kavitäten unter Verwendung verschiedener Adhäsivsysteme Med Diss, Kiel

24- Dippel HW, Borggreven JM, Hoppenbrouwers PM (1984) Morphology and permeability of dentinal smear layer. J Prosthet Dent 52: 657-662

25- Doi J, Itota T, Torii Y, Nakabo S, Yoshiyama M (2004) Micro-tensile bond strength of self-etching primer adhesive systems to human coronal carious dentin. J Oral Rehabil 31: 1023-1028

26- Duske K, Koban I, Kindel E, Schröder K, Nebe B, Holtfreter B, Jablonski L, Weltmann KD, Kocher T (2012) Atmospheric plasma enhances wettability and cell spreading on dental implant metals. J. Clin Periodontol. 39:400-407

27- Eichner K (1963) „Messung von Kauvorgängen“ Dtsch Zahnärztliche Z 18: 915-924

28- Eick J D, Robinson S J, Chappell R P, Cobb C M, Spencer P (1993) The dentinal surface: its influence on dentinal adhesion. Part 3. Quintessence Int 24: 571-582

- 29- Engeln J (2010)** Einfluss unterschiedlicher Adhäsiv-Komposit-Kombinationen auf die Zugfestigkeit des Schmelzverbundes selbstätzender Adhäsive und ihre Korrelation mit dem Penetration- und Frakturverhalten in vitro, Med Diss, Fakultät Charité, Universitätsmedizin Berlin
- 30- Ernst CP, Willershausen B (2003)** Eine aktuelle Standortbestimmung zahnärztlicher Komposite. ZM 93: 790-800
- 31- Feilzer A, de Gee A J, Davidson CL (1987)** Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. J Dent Res 66: 1636-1639
- 32- Feilzer A J, de Gee A J, Davidson C L (1988)** Curing contraction of composites and glass-ionomer cements. J Prosthet Dent 59: 297-300
- 33- Feilzer A J, de Gee A J, Davidson C L (1990):** Quantitative determination of stress reduction by flow in composite restorations. Dent Mater 6: 167-171
- 34- Ferracane J L, Mitchell, Adey JD (1998)** Fluoride penetration into the hybrid layer from a dentin adhesive. Am J Dent 11: 23-28
- 35- Finger W J (1988)** Dentin bonding agents. Relevance of in vitro investigations. American Journal of Dentistry 1: 184-188
- 36- Frankenberger R (2001)** Materialkundliche Grundlagen der Adhäsivtechnik. In: Die Adhäsivtechnik. DentNet Masters 3M ESPE AG: 12-27
- 37- Frankenberger R (2002)** Zur Dauerhaftigkeit des Dentinverbundes Dtsch Zahnärztl Z 57:154-171
- 38- Frankenberger R, Petschelt A, Krämer N (2008)** Klinische Werkstoffkunde für ein modernes Behandlungskonzept in der Kinderzahnheilkunde. In: Einwig J., Pieper K. (Hrsg.): Praxis der Zahnheilkunde, Kinderzahnheilkunde, 3. Auflage. Urban und Fischer, München-Jena, 136-155

- 39- Fraunhofer ISC (2009)** ORMOCER®e als kompakte Werkstoffe: dentale Anwendungen, http://www.ormocer.de/kompakte_werkstoffe/dentale_anwendungen/index.jsp
- 40- Glockner K, Reich M E, Kos S, Keil C, Ebeleseder K, Städtler P (1998)** Randadaptation von verschiedenen Klasse-II-Restorationen. Dtsch Zahnärztl Z 53:775-780
- 41- Guggenberger R, Weinmann W (2000)** Exploring beyond methacrylates. Am J Dent 13 (special issue): 82-88
- 42- Geurtsen W (1989)** Aufbau und werkstoffkundliche Eigenschaften zahnärztlicher Komposite. In: Geurtsen W. (Hrsg): Klinik der Kompositfüllung, Hanser, München, 11-31
- 43- Haller B, Blunck U (2003)** Übersicht und Wertung der aktuellen bondingsysteme. Zahnärztliche Mitteilungen, 93: 808-818
- 44- Haller B, Schuster P (2000)** Randqualität eines Ormocers (Admira) und eines Feinhybridkomposits(Arabesk top) in Klasse-II-Kavitäten, Dtsch Zahnärztl Z 55:331-335
- 45- Hannig B, Bott B, Emmermann A (1999a)** : Randschlußverhalten von Klasse-II-Kompositfüllungen nach Schmelzkonditionierung mit selbstätzenden Primern. Dtsch. Zahnärztl. Z 54: 133-136
- 46- Hannig M, Bott B (2000)** Randschlussverhalten von plastischen zahnfarbenen Füllungen in dentinbegrenzten Klasse-II-Kavitäten Dtsch Zahnärztl Z 55:134-138
- 47- Hannig M, Femerling T (1998)** Influence of air-abrasion treatment on the interfacial bond between composite and dentin Oper Dent 23:258-265

- 48- Hannig M, Friedrichs C (2001a)** Comparative in vivo and in vitro investigation of interfacial bond variability. Oper Dent, Vol 26: 3-11
- 49- Hannig M, Fu B (2001c)** Effect of air abrasion and resin composite on micro-leakage of class V restorations bonded with self-etching primers J Adhes Dent 3:265-272
- 50- Hannig M, Weinle S, Albers H K (1991)** Der Einfluss modifizierter Präparationsformen auf die Randqualität von Kompositinlays aus SR-Isosit. Dtsch Zahnärztl Z 46: 609-611
- 51- Hashimoto M, Ohno H, Kaga M, Sano H, Endo K, Oguchi H (2002)** The extent to which resin can infiltrate dentin by acetone-based adhesives. J Dent Res 81: 74-78
- 52- Hasshoff G, Schneider H, Merte K (2004)** Tooth-composite interface from specific and nonspecific adhesive restorative systems. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 15:38-45
- 53- Heintze S D, Zimmerli B (2011)** Relevance of In Vitro Tests of Adhesive and Composite. Dental Materials. Schweiz Monatsschr Zahnmed 121: 1024-1032
- 54- Hellwig E, Klimek J, Attin T (2006)** Einführung in die Zahnerhaltung. 4. Auflage, Urban und Fischer Verlag.
- 55- Hellwig E, Klimek J, Attin T (2009)** Einführung in die Zahnerhaltung. Urban und Fischer-Verlag.
- 56- Hennig A C, Helbig E B, Haufe E, Richter G, Kumm H W (2004)** Die Versorgung von Klasse-V-Kavitäten mit dem Ormocer®-basierenden Füllungssystem Admira®. Schweiz Monatsschr Zahnmed, Vol 114: 104-114

- 57- Heymann H O, Bayne S C (1997)** Current concepts in dentin bonding: focusing on dental adhesion factors. J Am Dent Ass: 27
- 58- Heymann H O, Bayne S C (1997)** Current concepts in dentin bonding: focusing on dental adhesion factors. Journal of the American Dental Association, 124:27
- 59- Hickel R, Ernst H P, Haller B, Hugo B, Kunzelmann K H, Merte K, Ott K, Schmalz G, Staehle H J (2005)** Direkte Kompositrestaurationen im Seitenzahnbereich – Indikation und Lebensdauer Gemeinsame Stellungnahme der DGZ und DGZMK. Dtsch Zahnärztl Z 60: 543-545
- 60- Hübner N O, Matthes R, Koban I, Rändler C, Müller G et al. (2010)** Efficacy of chlor-hexidine, polihexanide and tissue-tolerable plasma against *Pseudomonas aeruginosa* biofilms grown on polystyrene and silicone materials. Skin Pharmacol Physiol. 23: 28-34
- 61- Isbary G, Morfill G, Zimmermann J, Shimizu T, Stolz W (2011)** Cold atmospheric plasma: a successful treatment of lesions in Hailey-Hailey disease. Arch Dermatol. 147: 388-390
- 62- Iwamoto O, Koga C, Yakeishi A, Yokomizo Y, Kusukawa J (2006)** Argon Plasma Coagulation Therapy for Oral Leukoplakia. Asian J Oral Maxillofac Surg. 18:41-45
- 63- Janda R (2000)** Chemie und Physik zahnärztlicher Kunststoffe In: Eichner K., Kappert HF (Hrsg): Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 7.Auflage. Georg Thieme Verlag KKG, Stuttgart, 173-209
- 64- Joaquin J C, Kwan C, Abramzon N, Vandervoort K, Brelless-Mariño G (2009)** Is gas-discharge plasma a new solution to the old problem of biofilm inactivation? Microbi-ology. 155: 724-732

- 65- Jones I L, Leaver A G (1974)** Studies on the minor components of the organic matrix of human dentine. Arch Oral Biol. 19:371-80
- 66- Jones J C, Grieve A R, Harrington E (1979)** A machine for thermal cycling in the investigation of marginal leakage. Its development and use. Br Dent J 146: 207- 211
- 67- Kleverlaan C J, Feilzer A J (2005)** Polymerisation shrinkage and contraction stress of dental resin composites Dent Mater 21: 1150-1157
- 68- Koban I, Holtfreter B, Hübner N-O, Matthes R, Sietmann R, Kindel E, Weltmann K-D, Welk A, Kramer A, Kocher T (2011)** Antimicrobial efficacy of non-thermal plasma in comparison to chlorhexidine against dental biofilms on titanium discs in vitro-proof of principle experiment. J Clin Periodontol. 38: 956-965
- 69- Lambrechts P, Inokoshi S, Van Meerbeek B, Willems G, Braem M, Vanherle G (1991)** Classifications and potential of composite luting materials. In: Mörmann, W.H. (ed): International Symposium on Restorations. Quintessence Berlin
- 70- Lambrechts P, van Meerbeek B, Perdigão J, van Herle G (1999)** Adhesives dos and don'ts. In: Roulet JF (Edt) Adhesion: The silent revolution in dentistry. Quintessence Publishing: 1:191-209
- 71- Lambrechts P, Van Meerbeek B, Perdigão J, De Munck J, Vanherle G (2001)** Materialkundliche Grundlagen der Adhäsivtechnik. In: Die Adhäsivtechnologie. Ein Leitfaden für Theorie und Praxis. DentNet Masters 3M ESPE AG: 12-27
- 72- Lauferweiler (2009)** Postendodontische Versorgung stark zerstörter Zähne mit metallfreien direkten Stiftsystemen unter Berücksichtigung zweier Befestigungsmethoden und Präparationsformen-eine in-vitro-Studie. Med. Diss. Uni des Saarlandes

- 73- Leinfelder KF (1995)** Posterior composite resins: the material and their clinical performance. J Am Dent Assoc 126: 663-664
- 74- Lösche A C (1991)** Verbesserung der Randqualität von Kompositfüllungen durch lichtleitende und lichtstreuende Glaskeramikeinsätze - eine In-vitro-Untersuchung. Med. Diss., Berlin
- 75- Lu X, Cao Y, Yang P et al. (2009)** A plasma jet device for root canal sterilization. Second International Conference on Plasma Medicine. San Antonio, Texas, USA
- 76- Lutz , Phillips (1983)** A classification and evaluation of composite resin systems. J Prosthet Dent 50: 480-488
- 77- Lutz F, Phillips R W, Roulet J F, Imfeld T (1983)** Komposits - Klassifikation und Wertung. Schweiz Monatsschr Zahnmed 93: 914-929
- 78- Mandras R S, Retief D H, Russel C M (1991)** The effects of thermal and occlusal stresses on the microleakage of the Scotchbond 2 dentinal bonding system. Dent Mater 7, 63-67 (1991) künstlicher Alterung. Dtsch Zahnärztl Z 54: 89-95
- 79- Manhart J, Hollwich B, Mehl A, Kunzelmann K H, Hickel R (1999)** Randqualität vonOrmocer- und Kompositfüllungen in Klasse-II-Kavitäten nach künstlicher Alterung. Dtsch Zahnärztl Z 54: 89-95
- 80- Manhart J (2006)** Restaurative und ästhetische Zahnheilkunde mit direkten Kompositen im Seitenzahnbereich. Zahnärzteblatt Sachsen 0506: 27-30
- 81- Manhart J (2008)** Praxistaugliche Schichttechnik für die Anwendung von plastischen Kompositrestaurationen im Seitenzahnbereich. Quintessenz 59: 1337-1342
- 82- Manner H (2008)** Argon plasma coagulation therapy. Curr Opin Gastroenterol, 24: 612- 616

83- Masaoka S (2007) Plasma sterilization of polyethylene terephthalate bottles by pulsed corona discharge at atmospheric pressure. Biocontrol Sci, 12: 59-63

84- Michel V, Seuzac M Sc (2009) Er:YAG-Laser zur Bildung eines Retentionsmusters, Vorgehen zur Befestigung einer KFO-Anschlingun. Lec Laserzahnmedizin-Einsteiger- Congress am 6./7. in Köln.

85- Mine A, De Munck J, Van Ende A, Cardoso MV, Kuboki T, Yoshida Y, Van Meerbeek B (2010) TEM characterization of a silorane composite bonded to enamel/dentin. Dent Mater 26: 524-532

86- Mitra S B, Wu D, Holmes B N (2003) An application of nanotechnology in advanced dental materials. J Am Dent Assoc 134: 1382-1390

87- Miyazaki M, Sato M, Onose H, Moore B K (1998) Influence of thermal cycling on dentin bond strength of two-step bonding systems. Am J Dent 11: 118-122.

88- Miyazaki M, Sato M, Onose H (2000) Durability of enamel bond strength of simplified bonding systems. Oper Dent 25: 75-80

89- Momoi H, Iwase H, Nakano Y, Kohne A, Asanuma A, Yanagisawa K, Gradual (1990) increase in marginal leakage of resin composite restorations with thermal stress. J Dent Res 69: 1659-1663

90- Morent R, De Geyter N, Verschuren J, De Clerck K, Kiekens P, Leys C (2007) Non-thermal plasma treatment of textiles. Surface and Coatings Technology. 202: 3427-3449

91- Nakabayashi N. The hybrid layer (1992) a resin-dentin composite. Proc Finn Dent Soc 1:321-329

- 92- Nakabayashi N, Shimono M, Maeda T, Suda H, Takahashi K (1996)** Function of hybridised dentin created in subsurface of dentin. In: Dentin/pulp complex. Quintessence, Tokyo. 202-208
- 93- Nikolaenko S A, Lohbauer U, Roggendorf M, Petschelt A, Dasch W, Frankenberger R (2004)** Influence of c-factor and layering technique on microtensile bond strength to dentin. Dent Mater 20: 579-585
- 94- Osborne J W (1992)** Dental amalgam and mercury vapor release. Adv Dent Res 6: 135-138
- 95- Osorio R, Erhardt MCG, Pimenta LAF, Osorio E, Toledano M (2005)** EDTA treatment improves resin-dentin bonds resistance to degradation. J Dent Res 84: 736-740
- 96- Pahlavan A, Dennison J B, Charbeneau G T (1976)** Penetration of restorative resins into acid-etched human enamel. J Am Dent Assoc 93: 1170
- 97- Papadogiannis D, Kakaboura A, Palaghias G, Eliades G (2009)** Setting characteristics and cavity adaptation of low-shrinking resin-composites. Dent Mater 25: 1509-1516
- 98- Park J K, Nam S H, Kwon H C, Mohamed A A, Lee J K, Kim G C. Int Endod J (2011)** Feasibility of nonthermal atmospheric pressure plasma for intracoronary bleaching 10:1365-2591
- 99- Pashley D H, Horner J A, Brewer P D (1992)** Interactions of conditioners on the dentin surface. Oper Dent. Suppl 5:137-50
- 100- Pashley D H, Tay F R, Breschi L, Tjäderhane L, Carvalho R M, Carrilho M, Tezvergil Mutluay A (2011)** State of the art etch-and-rinse adhesives. Dent Mater 116

- 101- Perdigao J, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Tome A R, Vanherle G und Lopes A B (1996)** Morphological field emission-SEM study of the effect of six phosphoric acid etching agents on human dentin. Dent Mater 12: 262-271
- 102- Perdigao J, Lopes M (1999b)** Dentin bonding- questions for the new millennium. J Adhes Dent 1: 191- 209
- 103- Pilo R, Ben-Amar A (1999)** Comparison of microleakage for three one-bottle and three multiple-step dentin bonding agents. J. Prosthet Dent 82: 209-213
- 104- Pioch T, Staehle HJ, Duschner H, García-Godoy F (2001)** Nanoleakage at the composite-dentin interface: a review. Am J Dent 14:252-258
- 105- Pioch T, Sorg T, Stadler R, Hagge M, Dörfer C E (2004)** Resin penetration through submicrometer hiatus structures: a SEM and CLSM study. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 71:238-243
- 106- Poskus L T, Placido E, Cardoso P E (2004)** Influence of adhesive system and placement technique on microleakage of resin-based composite restorations. J Adhes Dent 6: 227-232
- 107- Puac N, Lazovic S, Hadzi-Mihajlovic M et al. (2009)** Plasma needle treatment of bacteria originating from periodontal pocket. Second International Conference on Plasma Medicine. San Antonio, Texas, USA
- 108- Raharimalala V, Poggi Y, Filippini J C (1994)** Influence of polymer morphology of water treeing IEEE Trans Dielect Elec Insul, 1, pp. 1094–1103
- 109- Retief D H, O'Brien J A, Smith L A, Marchman J L (1998)** In vitro investigation and evaluation of dentin bonding agents. Am J Dent 1 (Spec. Iss): 176-183

- 110- Ritts A C, Li H, Yu Q, Xu C, Yao X, Hong L, Wang Y (2010)** Dentin surface treatment using a non-thermal argon plasma brush for interfacial bonding improvement in composite restoration. Eur J Oral Sci 118: 510-516
- 111- Rizzi G, Scrivani A, Fini M, Giardino R (2004)** Biomedical coatings to improve the tissue-biomaterial interface. Int J Artif Organs 27:649-657
- 112- Rossomando K J, Wendt Jr S L (1995)** Thermocycling and dwell times in microleakage evaluation for bonded restorations. Dent Mater 11: 47-51
- 113- Roulet J F (1987)** Degradation of dental polymers. Basel, Karger Verlag
- 114- Rupf S, Lehmann A, Hannig M, Schäfer B, Schubert A, Feldmann U, Schindler A (2010, a)** Killing of adherant oral microbes by non-thermal atmospheric plasma jet. J Med Microbiol. 59: 206-212
- 115- Rupf S, Idlibi N, Lehmann A, Rueppell A, Hannig M, Schindler A (2010, b)** Biofilm removal from titanium surfaces by non-thermal atmospheric plasma-jet. IADR/AADR 88th General Session Barcelona, Spain, J Dent Res. 89, Spec Iss B.
- 116- Rupf S, Lehmann A, Al Muhammad M, Schäfer B, Hannig M, Schindler A (2010, c)** Morphological changes on human dentin caused by irradiation with a cold atmospheric plasma jet. 57th Annual ORCA Congress, Caries Res. 44: 235
- 117- Rupf S, Al Muhammad M, Lehmann A, Rueppell A, Hannig M (2011, a)** Zum Einfluss kalten atmosphärischen Plasmas auf die Zahn-Komposit Interaktionszone. 43. Jahrestagung der AfG, Mainz, Januar, Vortrag
- 118- Rupf S, Al Muhammd M, Hannig M, Lehmann A, Rueppell A, Schindler A (2011, b)** In-vitro influence of non-thermal atmospheric plasma treatment on the tooth-composite-interface. IADR/AADR/CADR 89th General Session San Diego, Calif., J Dent Res 90, Spec Iss A

- 119- Rupf S, Idlibi AN, Marrawi FA, Hannig M, Schubert A, von Mueller L, Spitzer W, Holtmann H, Lehmann A, Rueppell A, Schindler A (2011, c)** Removing biofilms from microstructured titanium ex vivo: a novel approach using atmospheric plasma technology. PLoS One. 6(10):e25893
- 120- Ruppenthal T h, Stratmann U, Schürenberg M, Czech D, Wessling G und Sergl H G (1991)** Morphologische Ergebnisse zur Anwendbarkeit eines gepulsten Kryptonfluorid-Excimerlasers im Rahmen der Schmelzkonditionierung: Journal of Orofacial Orthopedics/Fortschritte der Kieferorthopädie. Volume 52, Number 6, 315-321, DOI: 10.1007/BF02166628
- 121- Sano H, Takatsu T, Ciucchi B, Horner J A, Matthews W G, Pashley D H (1995):** Nanoleakage: leakage within the hybrid layer. Oper Dent 20: 18-25
- 122- Schmalz G et al. (2007)** Partial Ceramic Crowns: Influence of Ceramic Thickness, Preparation Design and Luting Material on Fracture Resistance and Marginal Integrity in Vitro. Operative Dentistry 32-3: 251-260
- 123- Schneider H, Fröhlich M, Merte K, Erler M, Erler G und Engelke C (2000)** Interaction patterns between dentine and adhesive on prepared class V cavities in vitro and in vivo. J Biomed Mater Res 53: 86-92
- 124- Schroeder H E (1992):** Orale Strukturbilogie. Stuttgart, Thieme Verlag
- 125- Sladek R E, Filoche S K, Sissons C H, Stoffels E (2007)** Treatment of Streptococcus mutans biofilms with a nonthermal atmospheric plasma. Lett Appl Microbiol 45: 318-323
- 126- Smillie A C (1973)** The chemistry of the organic phase of teeth. In: Zipkin I.: Biological Mineralisation. Wiley, New York: 139
- 127- Spencer P, Swafford J R (1999)** Unprotected dentin at the dentin-adhesive interface. Quintessence Int 30: 501-507

- 128- Spencer P, Qiang Ye Q, Jonggu Park J, Topp E, Misra. A, Marangos O, Wang Y, Bohaty B S, Singh V, Sene F, Eslick J, Camarda K, Lawrence Katz J L (2010)** Adhesive/Dentin Interface: The Weak Link in the Composite Restoration. *Ann Biomed Eng* 38: 1989–2003
- 129- Städtler P, Gängler P, Hoffmann T, Willershausen B, Schwenzer N, Ehrenfeld M (2005)** Füllungstherapie mit Kompositmaterialien und Glasionomerkementen. In: *Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie*, 2. Auflage. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart
- 130- Sun L, Berndt C C, Gross K A, Kucuk A (2001)** Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review. *J Biomed Mater Res*.58: 570-592
- 131- Tay F R, King N M, Chan K, Pashley D (2002a)** How can nanoleakage occur in self-etching adhesive systems that demineralise and infiltrate simultaneously? *J Adhes Dent* 4: 255-269
- 132- Tay F R, Pashley D H, Yoshiyama M (2002b)** Two modes of nanoleakage expression in single-step adhesives. *J Dent Res* 81: 472-476
- 133- Tay F R und Pashley D H (2003)** Water treeing—a potential mechanism for degradation of dentin adhesives *Am J Dent*, 13: 6-12
- 134- Taylor M J und Lynch E (1992)** Microleakage. *J. Dent* 20: 3-10
- 135- Taylor M J und Lynch E (1993)** Marginal adaptation. *J. Dent* 21: 265-273
- 136- Van Ende A, De Munck J, Mine, Lambrechts P, Van Meerbeek B (2010)** Does a low-shrinking composite induce less stress at the adhesive interface? *Dent Mater* 26: 215-222

- 137- Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida U, Inoue S, Vargas M, Vijay P, Van Landuyt K, Lambrechts P, Vanherle G (2003)** Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. Oper Dent 28: 215-235
- 138- Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt KL (2011)** State of the art of self-etch adhesives. Dent Mater 27:17-28
- 139- Walshaw P R, McComb D (1995)** SEM characterization of the resindentine interface produced in vivo. J Dent 23:281-287
- 140- Wattanawongpitak N, Yoshikawa T, Burrow M F, Tagami J (2007)** The effect of thermal stress on bonding durability of resin composite adaptation to the cavity wall Dent Mater J 26:445-450
- 141- Weinle S (1993)** Der Einfluss modifizierter Präparationsformen auf die Randqualität von Kompositinlays aus SR-Isosit. Med. Diss., Kiel.
- 142- Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger R (2005)** Siloranes in dental composites. Dent Mater 21: 68-74
- 143- Yamazaki P C V, Bedran-Russo A K B, Pereira P N R, Swift Jr E J (2006)** Microleakage evaluation of a new low-shrinkage composite restorative material. Oper Dent 31: 670-676.
- 144- Yoshikawa T, Sano H, Burrow M F, Tagami J, Pashley D H (1999)** Effects of Dentin Depth and Cavity Configuration on Bond Strength. J Dent Res 78: 898-905
- 145- Yoshiyama M, Tay F R, Torii Y, Nishitani Y, Doi J, Itou K, Ciucchi B, Pashley D H (2003)** Resin adhesion to carious dentin. Am J Dent 16: 47-52

146- Zheng T L, Huang C, Zhang Z X, Wang S, Zhang G (2005) Influence of storagemethods on microtensile bond strength of dentin adhesive system. Shanghai Kou Qiang Yi Xue 14: 147-150

147- Zhu S, Huang N, Xua L, Zhang Y, Liu H, Lei Y, Sun H, Yaoa Y (2009) Bio-compatibility of Fe–O films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition. Surface and Coatings Technology. 203: 1523-1529

8 Anhang

8.1 Darstellung der Einzelergebnisse für die Farbstoffpenetration

Tabelle 7: Darstellung der Einzelwerte für die Farbstoffpenetration in der Gruppe 1, Phosphorsäurekonditionierung, Füllung (Ä-F) ohne thermo-mechanische Wechselbelastung. Die linke Spalte gibt die Werte der mesialen Anteile, die rechte Spalte die distalen Anteile an.

Score mesial	Gr 1 (Ä-F)	Score distal
0	Pr 41	0
0	Pr 42	0
0	Pr 43	0
0	Pr 44	0
0	Pr 45	3
4	Pr 46	4
3	Pr 47	0
0	Pr 48	0

Tabelle 8: Darstellung der Einzelwerte für die Farbstoffpenetration in der Gruppe 2, Phosphorsäurekonditionierung, Füllung (Ä-F-TB) nach thermo-mechanischer Wechselbelastung.

Score mesial	Gr 2 (Ä-F-TB)	Score distal
0	Pr 1	0
0	Pr 2	3
0	Pr 3	1
2	Pr 4	0
3	Pr 5	0
3	Pr 6	2
0	Pr 7	1
2	Pr 8	1

Tabelle 9: Darstellung der Einzelwerte für die Farbstoffpenetration in der Gruppe 3, Phosphorsäurekonditionierung, Plasmabehandlung, Füllung (Ä-P3-F-TB) nach thermomechanischer Wechselbelastung.

Score mesial	Gr 3 (Ä-P3-F-TB)	Score distal
4	Pr 9	4
3	Pr 10	3
4	Pr 11	4
4	Pr 12	4
0	Pr 13	4
2	Pr 14	0
4	Pr 15	4
3	Pr 16	3

Tabelle 10: Darstellung der Einzelwerte für die Farbstoffpenetration in der Gruppe 4, Plasmabehandlung, Phosphorsäurekonditionierung, Füllung (P3-Ä-F-TB) nach thermomechanischer Wechselbelastung.

Score mesial	Gr 4 (P3-Ä-F-TB)	Score distal
2	Pr 17	0
4	Pr 18	0
2	Pr 19	2
2	Pr 20	0
0	Pr 21	1
2	Pr 22	2
0	Pr 23	1
0	Pr 24	0

Tabelle 11: Darstellung der Einzelwerte für die Farbstoffpenetration in der Gruppe 5, Plasmabehandlung, Füllung (P3-F-TB) nach thermo-mechanischer Wechselbelastung.

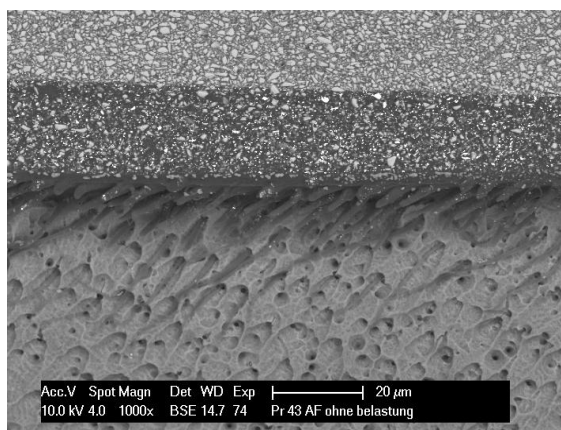
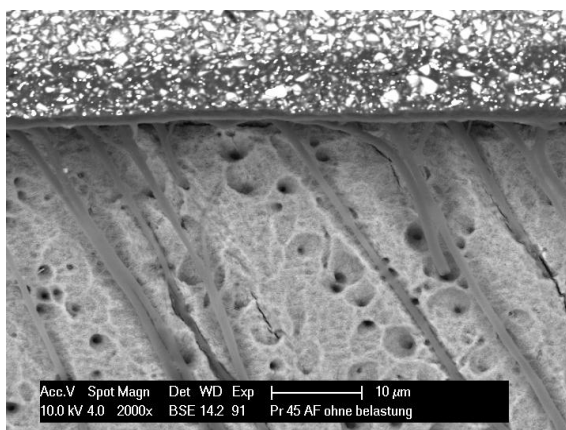
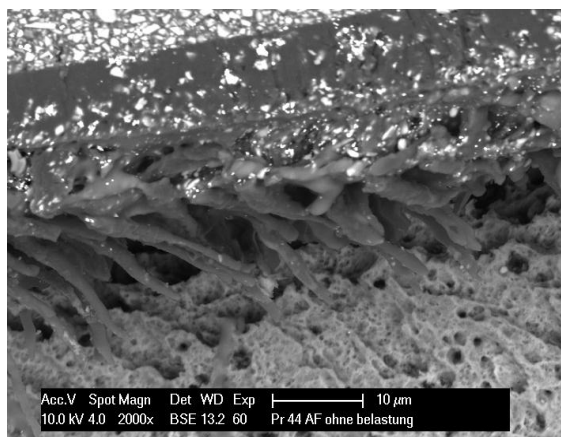
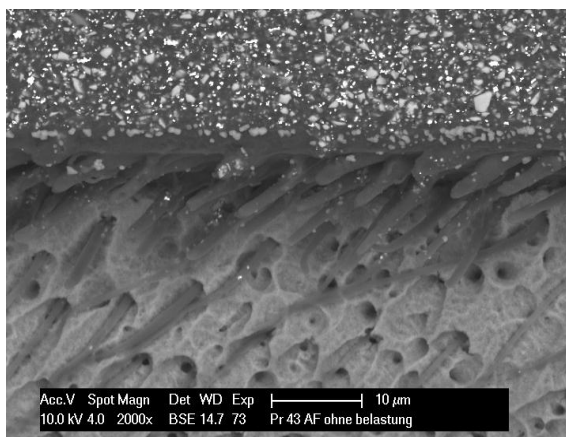
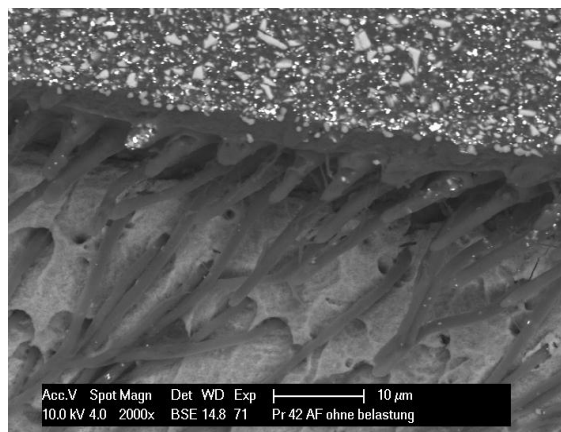
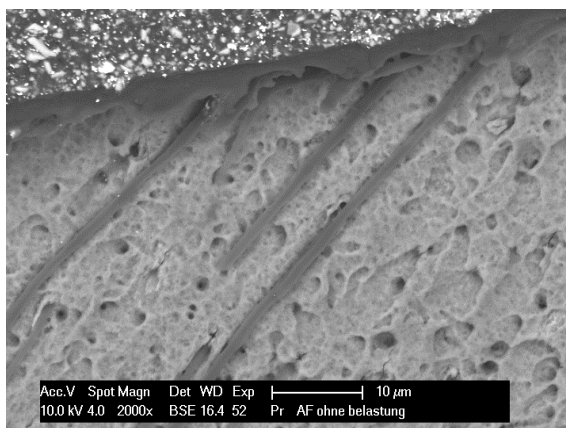
Score mesial	Gr 5 (P3-F-TB)	Score distal
3	Pr 25	4
4	Pr 26	4
1	Pr 27	3
4	Pr 28	4
3	Pr 29	0
3	Pr 30	4
3	Pr 31	2
2	Pr 32	2

Tabelle 12: Darstellung der Einzelwerte für die Farbstoffpenetration in der Gruppe 3, Phosphorsäurekonditionierung, Plasmabehandlung, Füllung (Ä-P1.5-F-TB) nach thermo-mechanischer Wechselbelastung.

Score mesial	Gr 6 (Ä-P1.5-F-TB)	Score distal
0	Pr 33	0
0	Pr 34	1
0	Pr 35	0
0	Pr 36	0
0	Pr 37	0
0	Pr 38	0
4	Pr 39	3
0	Pr 40	0

8.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen aller untersuchten Zahn-Komposit-Interaktionszonen

Jede Füllung ist durch eine Aufnahme in 1000facher oder 2000facher Vergrößerung repräsentiert.



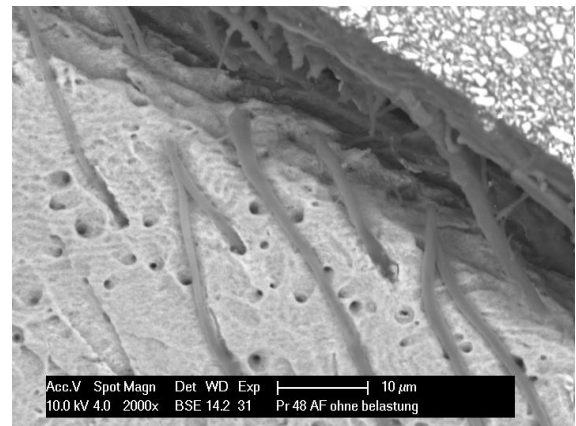
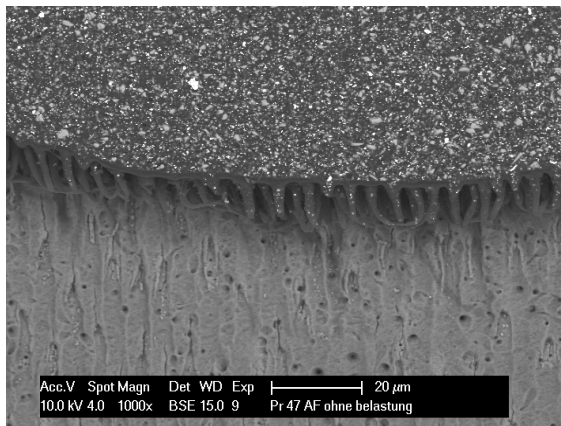
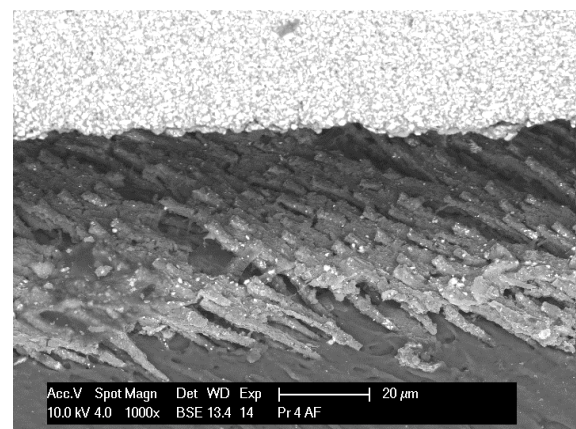
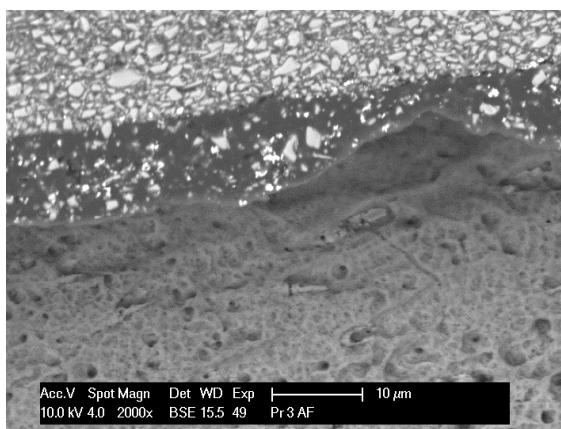
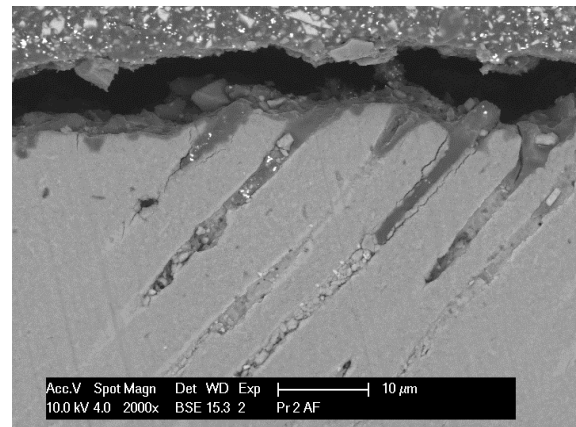
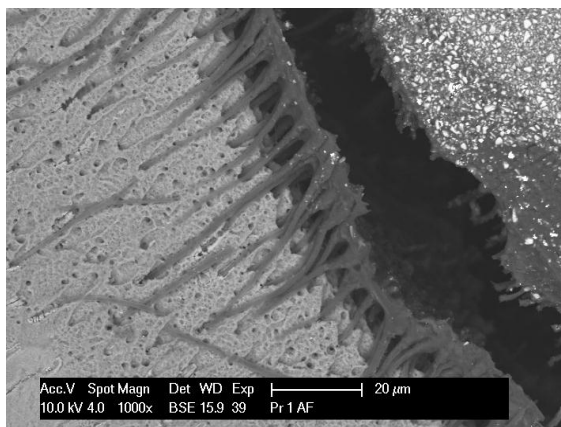


Abbildung 16: Phosphorsäurekonditionierung, Füllung (Kontrolle) ohne Belastung (Gruppe 1, Ä-F, Proben 41 - 48)



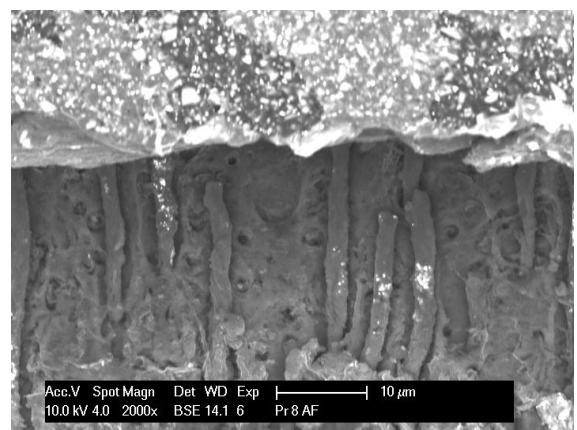
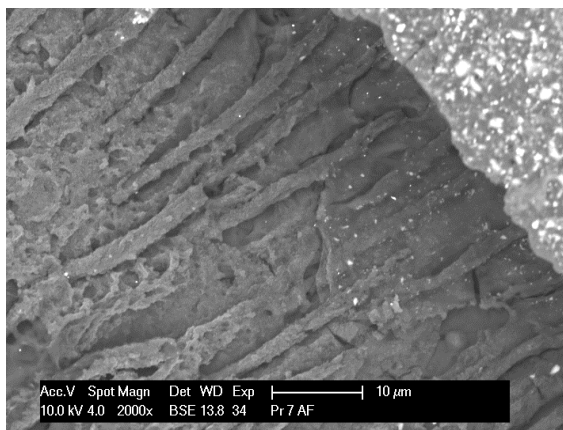
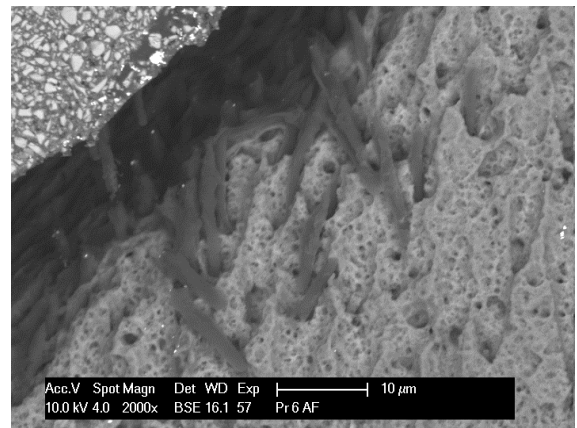
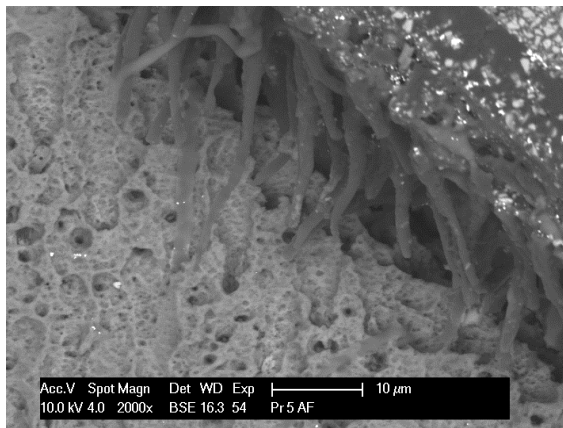
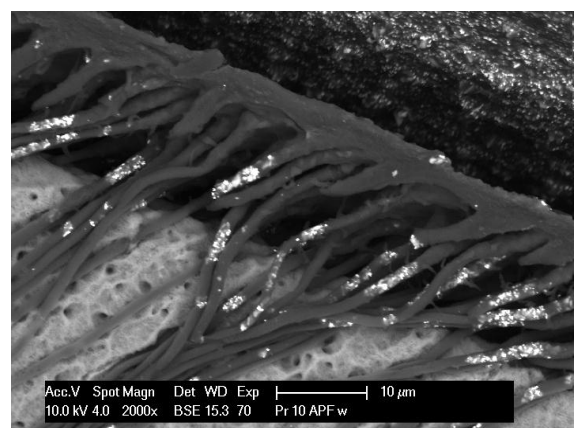
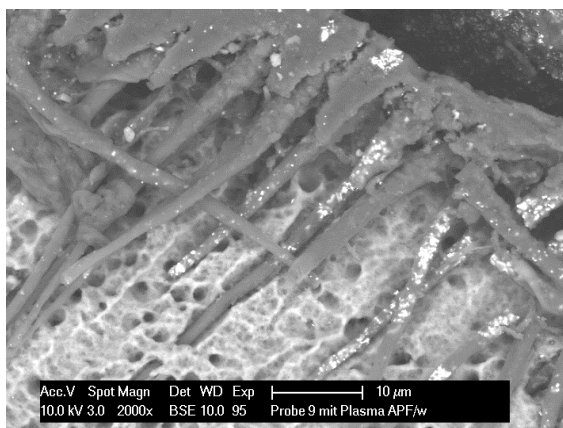


Abbildung 17: Phosphorsäurekonditionierung, Füllung, thermomechanische Wechselbelastung (Gruppe 2, Ä-F-TB, Proben 1 - 8).



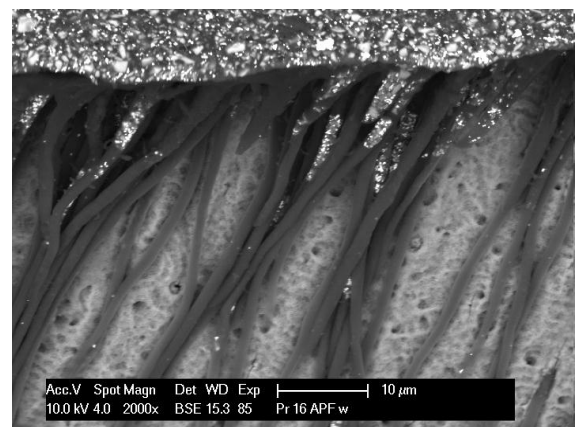
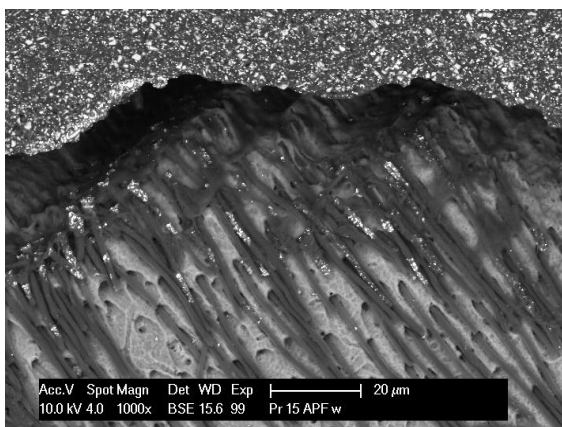
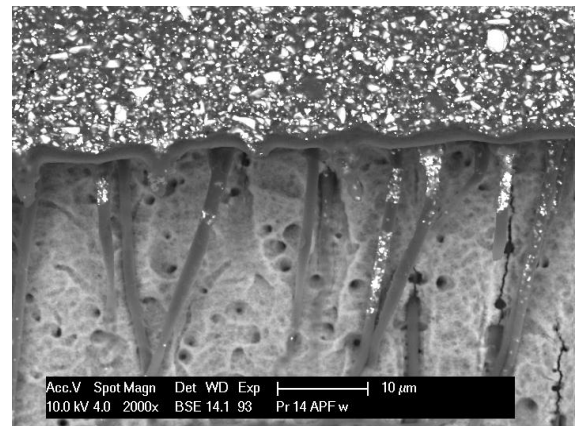
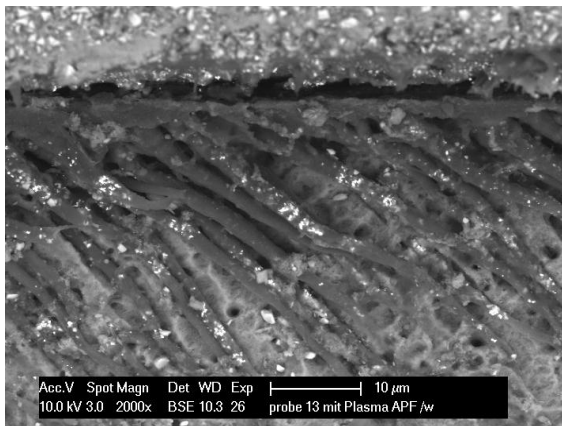
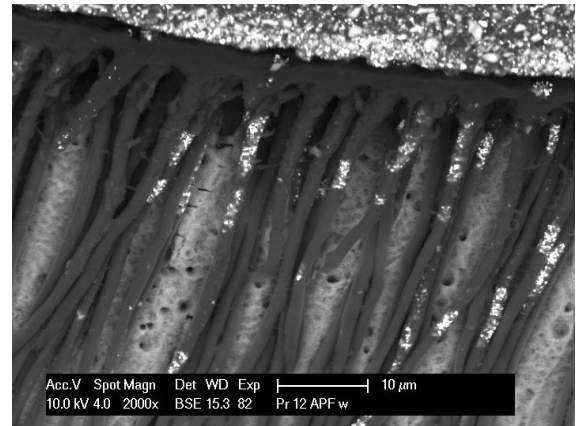
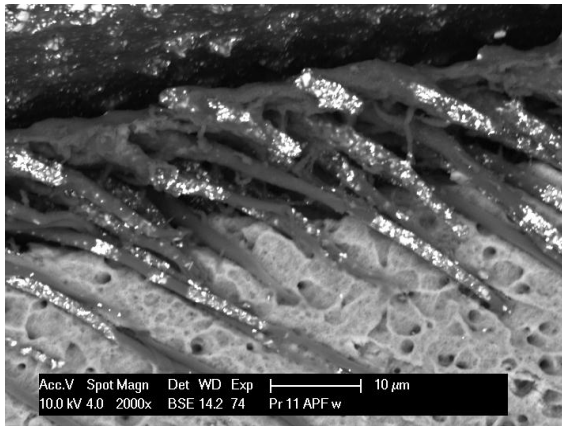
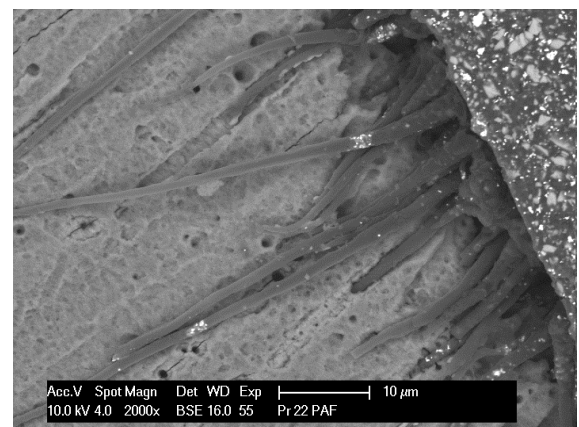
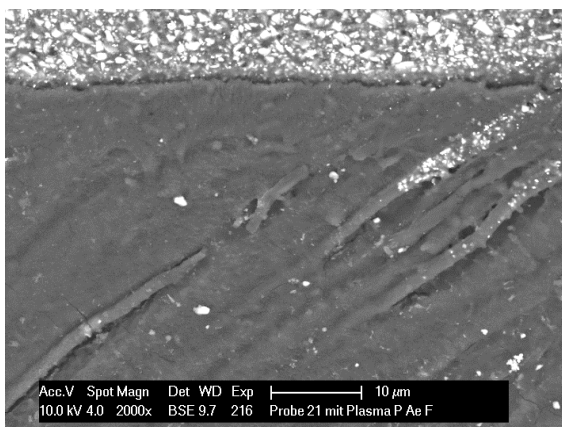
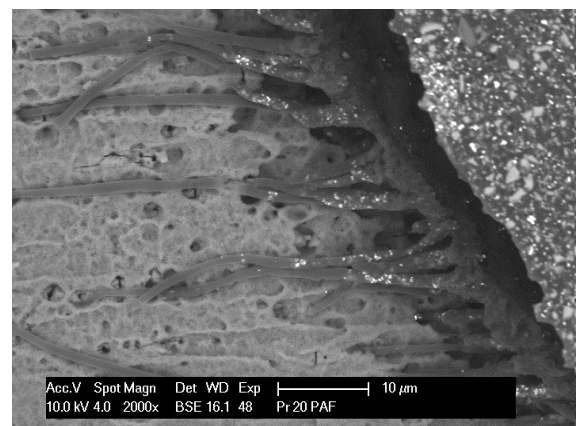
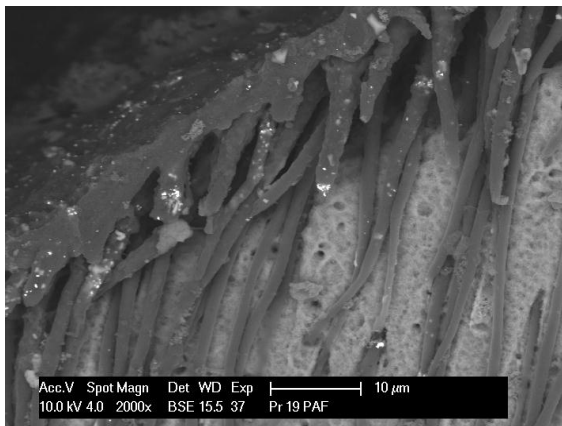
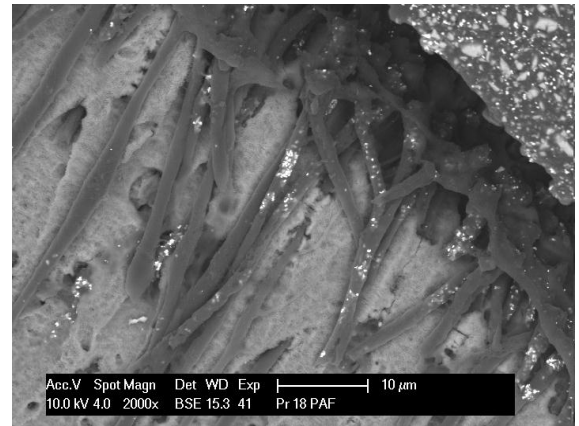
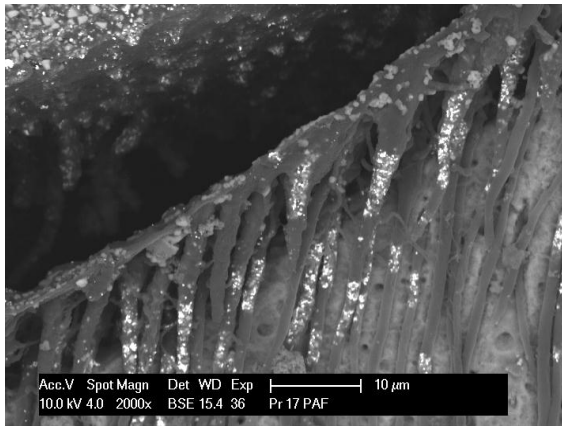


Abbildung 18: Phosphorsäurekonditionierung, Plasmabehandlung 3W, Füllung, thermomechanische Wechselbelastung (Gruppe 3, Ä-P3-F-TB, Proben 9 - 16).



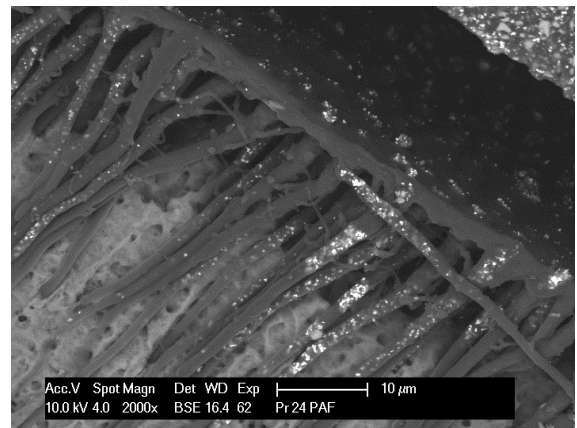
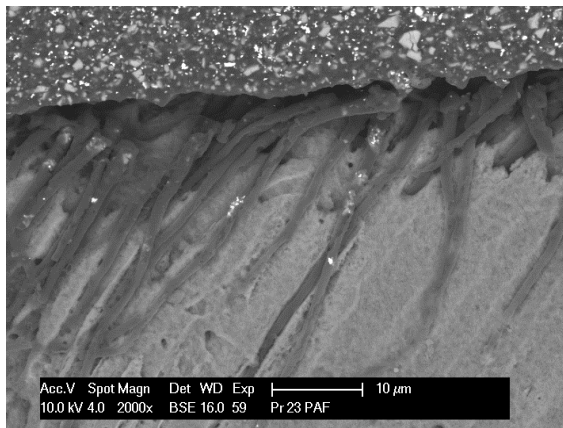
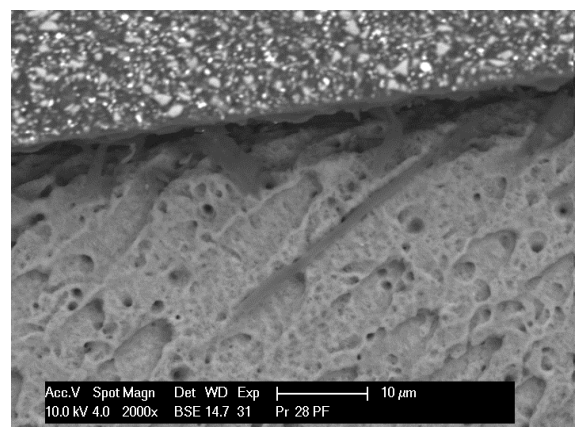
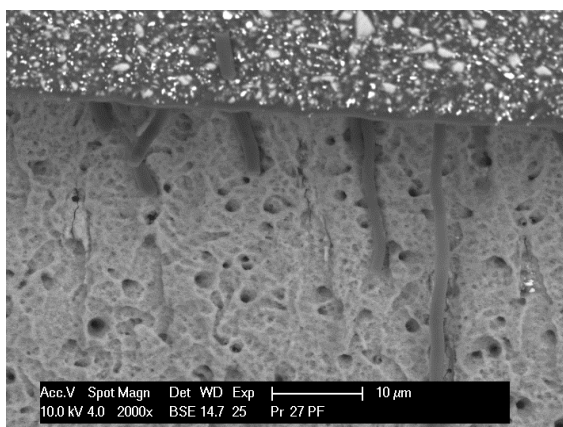
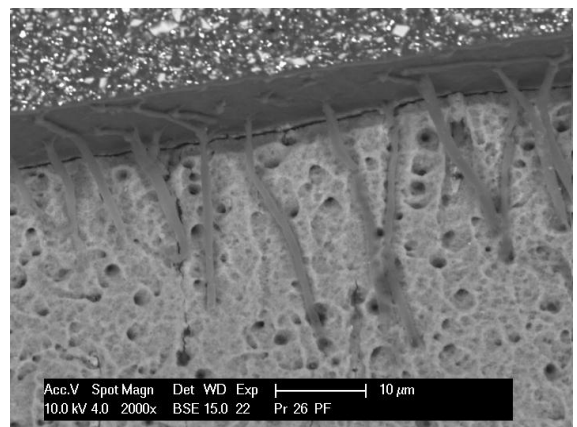
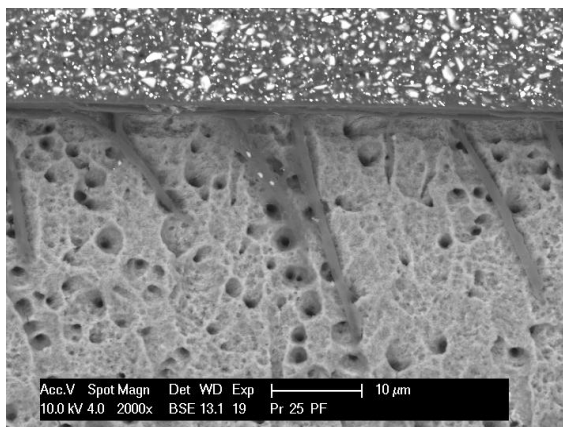


Abbildung 19: Plasmabehandlung 3W, Phosphorsäurekonditionierung, Füllung, thermomechanische Wechselbelastung (Gruppe 4, P3-Ä-F-TB, Proben 17 - 24).



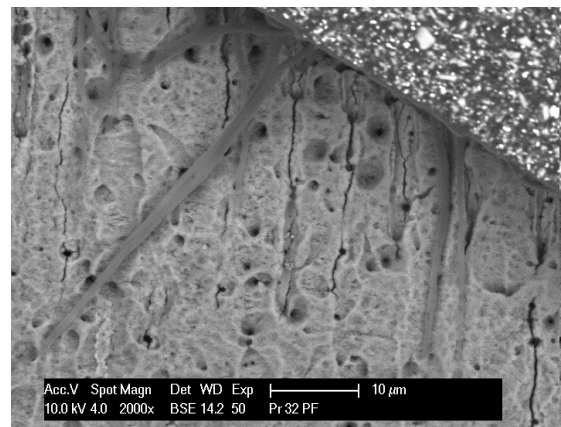
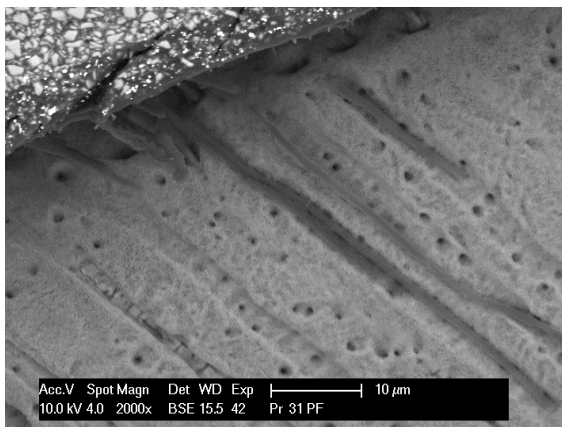
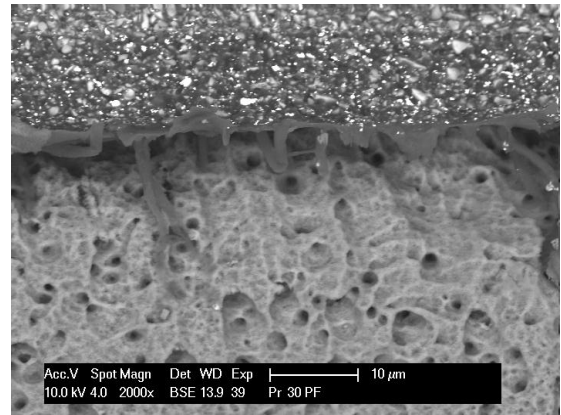
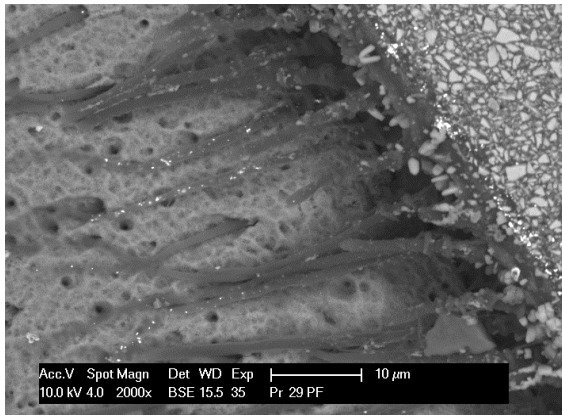
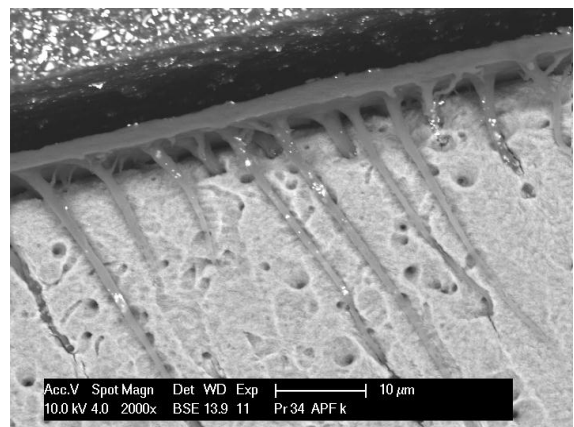
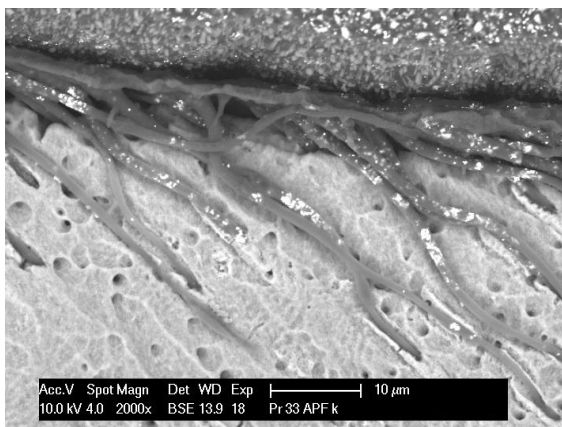


Abbildung 20: Plasmabehandlung 3W, Füllung, thermomechanische Wechselbelastung (Gruppe 5, P3-F-TB, Proben 25 - 32).



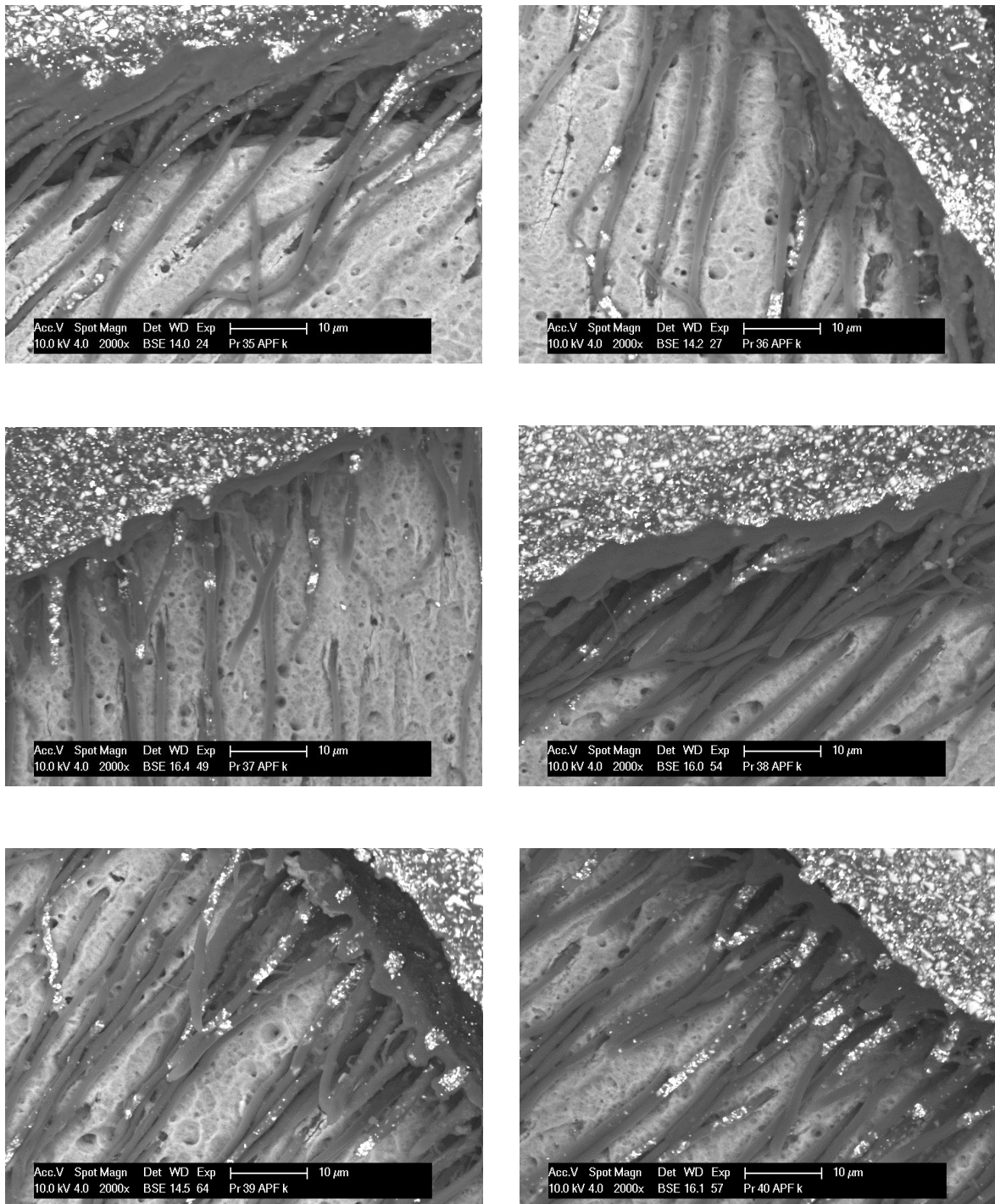


Abbildung 21: Phosphorsäurekonditionierung, Plasmabehandlung 1.5W, Füllung, thermomechanische Wechselbelastung (Gruppe 6, Ä- P1.5-F-TB, Proben 33 - 40).

8.3 Darstellung der Werte für die Charakterisierung der Interaktionszone

Tabelle 13: Darstellung der Einzelwerte für das Auftreten der Adhäsivschicht, die Hybridschichtdicke, die Länge der intratubulären Adhäsivpenetration, das Auftreten peritubulärer Penetration und das Auftreten von Bruchzonen für Gruppe 1,

Phosphorsäurekonditionierung, Füllung (Ä-F) ohne thermo-mechanische Wechselbelastung. Zahlen erste Spalte: Probenkodierung, M: Mittelwerte.

Gr 1	Adhäsiv- schicht %	Hybrid- schichtdicke um	Intratubuläre Penetration (Tags) um	peritubuläre Penetration	Auftreten von Bruchzonen
41	100	2,94	13,9	N	N
42	100	2,50	63,9	Ja	Ja
43	100	1,83	24,2	N	N
44	100	2,83	28,7	Ja	N
45	100	3,16	70,7	n	N
46	100	3,11	47,0	n	N
47	100	2,28	16,6	n	N
48	100	2,28	43,7	ja	N
M	100%	2,67	36,2	37,5%	12,5%

Tabelle 14: Charakterisierung der Adhäsiv-/Hybridschicht für die Gruppe 2, Phosphorsäurekonditionierung, Füllung (Ä-F-TB) mit thermo-mechanischer Wechselbelastung.

Gr 2	Adhäsiv- schicht %	Hybrid- schichtdicke um	Intratubuläre Penetration (Tags) um	peritubulär e Penetration	Auftreten von Bruchzonen
1	100	2,5	38,2	ja	Ja
2	100	1,7	27,8	N	Ja
3	100	2,6	23,8	N	Ja
4	100	2,2	36,4	N	N
5	100	2,3	28,7	ja	Ja
6	100	2,5	21,3	N	Ja
7	100	2,8	38,8	N	Ja
8	100	2,1	33,8	ja	Ja
M	100%	2,42	31,2	37,5	87,5%

Tabelle 15: Charakterisierung der Adhäsiv-/Hybridschicht für die Gruppe 3, Phosphorsäurekonditionierung, Plasmabehandlung 3W, Füllung (Ä-P3-F-TB) mit thermomechanischer Wechselbelastung.

Gr 3	Adhäsiv-schicht %	Hybrid-schichtdicke um	Intratubuläre Penetration (Tags) um	peritubuläre Penetration	Auftreten von Bruchzonen
9	100	3,7	42,2	Ja	ja
10	100	3,0	57,8	Ja	ja
11	100	3,2	67,8	Ja	ja
12	100	3,9	71,1	Ja	ja
13	100	3,6	51,1	Ja	ja
14	100	2,8	53,9	Ja	N
15	100	2,6	62,8	Ja	ja
16	100	3,1	75,6	n	N
M	100%	3,1	60,27	87,5%	75%

Tabelle 16: Charakterisierung der Adhäsiv-/Hybridschicht für die Gruppe 4, Plasmabehandlung 3W, Phosphorsäurekonditionierung, Füllung (P3-Ä-F-TB) mit thermomechanischer Wechselbelastung.

Gr 4	Adhäsiv-schicht %	Hybrid-schichtdicke um	Intratubuläre Penetration (Tags) um	peritubuläre Penetration	Auftreten von Bruchzonen
17	100	3,4	51,1	Ja	Ja
18	100	3,4	71,1	Ja	Ja
19	100	3,6	60,6	Ja	Ja
20	100	3,0	68,1	N	Ja
21	100	2,9	25,0	N	Ja
22	100	3,2	50,0	Ja	Ja
23	100	2,6	50,6	Ja	Ja
24	100	2,9	61,7	Ja	N
M	100%	3,1	55,8	75%	87,5%

Tabelle 17: Charakterisierung der Adhäsiv-/Hybridschicht für die Gruppe 5, Plasmabehandlung 3W, Füllung (P3-F-TB) mit thermo-mechanischer Wechselbelastung.

Gr 5	Adhäsiv- schicht %	Hybrid- schichtdicke um	Intratubuläre Penetration (Tags) um	peritubuläre Penetration	Auftreten von Bruchzonen
25	100	1,8	21,8	Ja	Ja
26	100	1,7	33,8	N	Ja
27	100	1,8	20,9	N	Ja
28	100	1,7	36,7	N	Ja
29	100	3,6	72,8	Ja	Ja
30	100	1,7	15,8	N	Ja
31	100	1,8	38,2	N	Ja
32	100	2,2	43,3	N	N
M	100%	1,8	35,2	25%	87,5%

Tabelle 18: Charakterisierung der Adhäsiv-/Hybridschicht für die Gruppe 3, Phosphorsäurekonditionierung, Plasmabehandlung 1,5W, Füllung (Ä-P1.5-F-TB) mit thermo-mechanischer Wechselbelastung.

Gr 5	Adhäsiv- schicht %	Hybrid- schichtdicke um	Intratubuläre Penetration (Tags) um	peritubuläre Penetration	Auftreten von Bruchzonen
33	100	2,9	42,8	Ja	Ja
34	100	2,9	36,7	Ja	Ja
35	100	3,9	75,6	Ja	Ja
36	100	4,8	75,6	Ja	Ja
37	100	4,5	74,4	Ja	Ja
38	100	5,2	75,6	N	N
39	100	3,2	66,7	Ja	Ja
40	100	4,0	74,4	Ja	N
M	100%	3,9	74,4	87.5%	75%

9 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Muhammad Al Muhammad

Anschrift: Warburgring 78
66424 Homburg/Saar

Geburtsdatum: 18.12.1980, Tartous/Syrien

Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung:

1986-1992: Grundschule, Damaskus/Syrien

1992-1995: Hauptschule, Damaskus/Syrien

1995-1998: Gymnasium, Damaskus/Syrien

Studium:

1998-2003: Studium der Zahnmedizin an der Fakultät für
Zahnmedizin Damaskus Universität/Syrien

2003-2005: Postgraduale Studien in der Klinik für Zahnärztliche
Prothetik- Damaskus Universität

Beruflicher Werdegang:

2005-2007: Wissenschaftlicher Assistenz Zahnarzt an der Klinik für
Zahnheilkunde- Tishreen Universität/Syrien

2007-2011: Wissenschaftliche Mitarbeiter (Weiterbildung) als
Gastzahnarzt an der Klinik für Zahnerhaltung,
Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde, Homburg

Seit August 2011: Wissenschaftliche Mitarbeiter an der Klinik für

Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive

Zahnheilkunde, Homburg

Promotion:

Seit März 2008: Doktorand an der Klinik für Zahnerhaltung,
Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde
Universität des Saarlandes (Prof. M. Hannig)

Sonstige Qualifikationen:

Sprachkenntnisse: Arabisch (Muttersprache)
sehr gute Deutschkenntnisse
gute Englischkenntnisse

Homburg, den 30.03.2012

10 Publikationen

Ergebnisse der Untersuchung wurden auf der 57. Jahrestagung der Europäischen Gesellschaft für Kariesforschung (ORCA) im Juli 2010 in Montpellier (Abstract in: Caries Res 2010;44:171–247) und der 43. Jahrestagung der AFG im Januar 2011 in Mainz und der Jahrestagung der „International Association of Dental Research“ im März 2011 in San Diego präsentiert.

ORCA 2010

Morphological Changes on Human Dentin Caused by Irradiation with a Cold Atmospheric Plasma Jet

S. Rupf, A. Lehmann, M. al Muhammad, B. Schäfer, M. Hannig, A. Schindler

Atmospheric plasma jets are being intensively studied with respect to potential applications in medicine. The antimicrobial efficacy of a microwave-powered non-thermal atmospheric plasma jet against adherent oral microorganisms on dentin has been demonstrated in a previous study.

The aim of this study was to test the effects of cold atmospheric plasma on (1) the wettability of dentin, (2) the smear layer which appears after the preparation and effects in combination with H₃PO₄-etching (37.5% gel), as well as (3) on carious dentin.

Dentin slabs were obtained from crowns of human molars and polished (grain P2500). For the investigation of the smear layer some dentin samples were roughened using a preparation diamond (80 μ m). Irradiation was carried out by a non-thermal plasma source (microwave driven, 2.45 GHz) mounted on a computer controlled 3-axis motion system with the following parameters: distance: 2.5 mm; mean power: 1.5–3 W; inert gas: He, process gases: O₂, N₂, irradiation time: 0.3–0.9 s/mm², surface temperature: 38–44 °C. Wettability changes were determined by contact angle measuring. Surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy (fixation and dehydrating: glutaraldehyde 2.5% in PBS, increasing series of ethanol, 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-disilazane) in a ULTRA 55 Carl Zeiss scanning electron microscope (magnification: 500 x – 16,000 x).

Plasma irradiation caused surface changes on dentin surfaces: (1) the wettability increased (mean contact angle for H₂O untreated: 52°, plasma treated: 9°), (2) smear layer was reduced and dentin tubules were exposed, effects of H₃PO₄ – etching were strengthened by plasma, (3) microorganisms were minimized and dentin tubules in carious dentin became visible again. Cold plasma irradiation could enable new strategies for the infiltrative treatment of dentin lesions.

Supported by the Federal Ministry of Education and Research Germany (BMBF FKZ 01 EZ 0730 and 01 EZ 0731).

AFG 2011

Zum Einfluss kalten atmosphärischen Plasmas auf die Zahn-Komposit

Interaktionszone in vitro

S. Rupf, M. al Muhammad, A. Lehmann, A. Rueppell, M. Hannig, A. Schindler

Die Bearbeitung von Oberflächen mit kaltem atmosphärischem Plasma ermöglicht neben der Desinfektion auch die Modifikation von Benetzungseigenschaften. Die Zielstellung der hier vorgestellten Untersuchung war die Prüfung des Einflusses der Plasmabestrahlung humaner Zahnhartsubstanzen auf die Zahn-Komposit-Interaktionszone.

An 48 extrahierten menschlichen Molaren (keine Karies, n = 8 / Gruppe (G)) wurde eine schmelzbegrenzte Klasse II Kavität präpariert. Die Oberflächenkonditionierung wurde in folgenden Varianten ausgeführt: G1, G2: H₃PO₄ (30 s Schmelz, 15 s Dentin) / Füllung (OptiBond FL / Herculite XRV (Herstellervorschrift); G3, 4: H₃PO₄ / Plasma / Füllung, G5: Plasma / H₃PO₄ / Füllung, G6: Plasma / Füllung. Für die Plasmabestrahlung der Kavitäten der G3 – G6 wurden folgende Parameter gewählt: 3,5 l/min He, Bestrahlungszeit: 1,8 s/mm², Abstand zur Quelle: 2,5 mm, mittlere Leistungen: G3, G5, G6: 1.5 W; G4: 3 W. Die Füllungen der G2 – G6 wurden thermo-mechanischer Belastung unterzogen: 3 x (105 x 55 N; 1.000 x 5 °C / 55 °C). Die Bewertung der Zahn-Komposit-Interaktion erfolgte licht- (Farbstoffpenetration Methylenblau) und

rasterelektronenmikroskopisch (Vollständigkeit der Adhäsivschicht im Dentin, intra-/intertubuläre Adhäsivpenetration, Hybridschichtdicke). Für die statistische Bewertung wurde der U-Test ($p < 0,01$) genutzt.

Die Oberflächentemperatur betrug in den G3, G5, G6 im Mittel 32 °C, für G4 wurden 40 °C gemessen. In G4 und G6 war die Farbstoffpenetrationstiefe erhöht. Die Adhäsivschichten waren in G1 – G6 vollständig vorhanden, ihre Dicken mit mittleren Werten von 2,0 – 4,4 µm zwischen G1 – G6 nicht verschieden. Intratubuläre Tags waren in G3 – G5 mit Werten von 64 – 74 µm stärker ausgeprägt (G1, G2, G6: 17 – 26 µm). Die Bestrahlung von Zahnhartsubstanzen mit kaltem atmosphärischen Plasma beeinflusst die Zahn-Komposit-Interaktion. Höhere Plasmaleistungen führten jedoch zu erhöhter Farbstoffpenetration der Füllungsråder. Es sind weitere Untersuchungen erforderlich, um kalte atmosphärische Plasmen im Rahmen zahnärztlicher Füllungstherapie anwenden zu können. BMBF: FKZ 01 EZ 0730 and 01 EZ 0731

IADR 2011

In-vitro influence of non-thermal atmospheric plasma treatment on the tooth-composite-interface

S. Rupf, M. al Muhammad, M. Hannig, A. Lehmann, A. Rueppell, and A. Schindler

Objectives: Surface treatment by non-thermal atmospheric plasma offers disinfecting capabilities at biologically acceptable temperatures and increased wettability. The aim of this in vitro study was to test the effects of cold atmospheric plasma conditioning of human tooth substances on microleakage (ML) and dentin-composite-interface. Methods: 48 extracted human molars [no caries, 6 groups (G), n=8 each], preparation of class-II-cavities [cavity margins in enamel, bevel], treatment sequences: G1, 2: H3PO4/restoration, G3, 4: H3PO4/plasma/restoration, G5: plasma/ H3PO4/restoration, G6: plasma/restoration [H3PO4: dentin 15 s, enamel 30 s, restoration: OptiBond FL /Herculite XRV (manufacturers' instructions), plasma treatment: distance: 2.5 mm; mean power: G3, 5, 6: 1.5 W; G4: 3 W; gas flow: He, 3.5 slm, irradiation time: 1.8 s/mm², surface temperature: 32-40 °C]. Thermo-mechanical loading: G2-6: 3 x

(105 x 55 N; 1.000 x 5 °C / 55 °C), dye penetration: methylene blue. Specimen preparation for light and scanning electron microscopic investigation (standard). Assessment: ML; adhesive layer morphology in dentin: formation of adhesive layer, intra-tubular (tags, μm) and lateral (branches, %) penetration; thickness hybrid layer (μm). Statistics: U-test [significance: $\alpha < 0.01$]. Results: ML enhanced in G4, 6; thickness of hybrid layer not significantly different (2.0-4.4 μm); G1-G6: all interaction features present, intra-tubular tag formation increased in G3, 4, 5 (64-74 μm) vs. G1, 2, 6 (17-26 μm). Conclusions: Cold plasma can improve the tooth-composite interaction by increased intra-tubular resin penetration. Limitations regarding higher plasma powers were detected. Cold plasma treatment of tooth substance could enable new strategies for filling therapy. BMBF: FKZ 01 EZ 0730 and 01 EZ 0731

11 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn PD. Dr. med. dent. Stefan Rupf für die Vergabe des Themas und für die intensive Betreuung und die Anregungen während der Durchführung der Arbeit bedanken.

Den Kooperationspartnern vom Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung PD Dr. rer. nat. Axel Schindler, Dipl.-Ing. Antje Lehmann und Dipl.-Ing. Andre Rueppell gilt mein besonderer Dank für die tatkräftige Unterstützung bei der Arbeit mit der Plasmaquelle und bei der Erstellung der Arbeit, insbesondere hier für die fachliche Hilfe bei der Beschreibung der Plasmaquelle und die zur Verfügung gestellten Abbildungen.

Bei Herrn Prof Dr. med. dent. Matthias Hannig, Direktor der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde der Universität des Saarlandes, möchte ich mich für die mir gewährte Unterstützung recht herzlich bedanken. Weiterhin möchte ich ihm für die Möglichkeit der umfassenden Weiterbildung an der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde während meines Studiums danken.

Herrn Dr. med. dent. Fuad. Al Marrawi danke ich herzlich für seine Hilfe und Unterstützung und freundliche Beratung während meiner Weiterbildung und der Durchführung der Arbeit. Herrn Norbert Pütz danke ich für seine Unterstützung am Rasterelektronenmikroskop. Frau Dr. rer. nat. Barbara Schäfer wird für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Experimente gedankt.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde für die freundliche Atmosphäre, die ich an der Klinik in diesen 5 Jahren erlebt habe.

Abschließend möchte ich meiner Familie und Freunden für die Unterstützung in dieser Zeit sehr herzlich danken.